



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76607

Yasuaki DEGUCHI, et al.

Appln. No.: 10/620,561

Group Art Unit: Not yet assigned

Confirmation No.: Not yet assigned

Examiner: Not yet assigned

Filed: July 17, 2003

For: SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND METHOD OF
FORMING COLOR IMAGE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Lee C. Weichert
Lee C. Weichert

Pgs 41, 441

for Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-211459
Japan 2002-212476
Japan 2002-212675
Japan 2002-212676

Date: October 17, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 1 9 日
Date of Application:

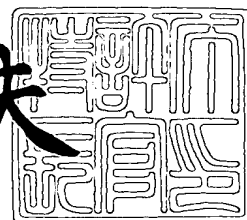
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 1 4 5 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 1 4 5 9]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2327

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/520

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 出口 泰章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 米山 博之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉田 和昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対してシート状の裁断と像様露光を行った後、搬送ローラー対により搬送しつつカラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施すカラー画像形成方法において、該現像処理工程の搬送速度が 27.8 mm/秒 以上、 100 mm/秒 以下であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ (Q_y 、 Q_m 、 Q_c は式 (I) で定義される) を満たしていることを特徴とするカラー画像形成方法。

$$\text{式 (I)} \quad Q_y = M_y / N_y$$

$$Q_m = M_m / N_m$$

$$Q_c = M_c / N_c$$

(式 (I) において Q_y 、 Q_m 、および Q_c は、ハロゲン化銀化カラー写真感光材料中のイエローカップラー、マゼンタカップラー、およびシアンカップラーの各カップラー利用効率を表す。 N_y 、 N_m 及び N_c は、各々イエローカップラー、マゼンタカップラー、およびシアンカップラーの塗設量 [モル/I] を表す。 M_y 、 M_m 及び M_c は、Status-A グレー濃度 2.0 ± 0.05 を与えるイエロー、マゼンタ、およびシアンの色素量 [モル/I] を表す。)

【請求項 2】 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって 27.8 mm/秒 以上、 100 mm/秒 以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成する高速シート搬送用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ (Q_y 、 Q_m 、 Q_c は前記式 (I) と同義) を満たすことを特徴とす

るハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 3】 Q_m が 0. 5 0 以上、0. 8 0 以下であり、かつ Q_c が 0. 7 0 以上、0. 8 5 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 4】 Q_y が 0. 7 0 以上、0. 8 0 以下であり、かつ Q_m が 0. 5 0 以上、0. 8 0 以下であり、さらに Q_c が 0. 7 0 以上、0. 8 5 以下であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 5】 赤感光性乳剤層の銀／カップラー比 (Ag/Cp) が、2. 8 7 ～ 6. 4 1 (モル比) であることを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 6】 緑感光性乳剤層の銀／カップラー比 (Ag/Cp) が、2. 1 0 ～ 5. 4 0 (モル比) であることを特徴とする請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 7】 総塗設ゼラチン量が $6. 2 6 \text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

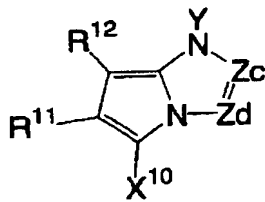
【請求項 8】 総塗設銀量が銀換算量で $0. 3 9 \sim 0. 5 9 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 2 ～ 7 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 9】 総塗設銀量が銀換算量で $0. 3 9 \sim 0. 4 9 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 2 ～ 8 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

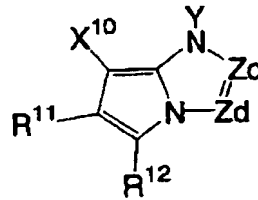
【請求項 1 0】 赤感光性乳剤層が一般式 (P T A-I)、一般式 (P T A-II) 及び一般式 (I A) で表されるカップラーの少なくともいずれか 1 種を含有することを特徴とする請求項 2 ～ 9 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式 (PTA-I)



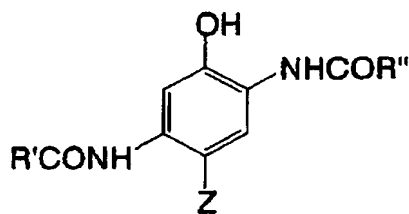
一般式 (PTA-II)



(一般式 (PTA-I) 及び一般式 (PTA-II) 中、Zc 及び Zd は、それぞれ $-C(R^{13})=$ 又は $-N=$ を表し、 R^{13} は水素原子又は置換基を表す。但し、Zc 及び Zd のいずれか一方は $-C(R^{13})=$ であり、他方は $-N=$ である。 R^{11} および R^{12} は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上であり、かつ、 R^{11} と R^{12} との σ_p 値の和が 0.65 以上である電子吸引性基を表す。 X^{10} は、水素原子、又は、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。Y は水素原子、又は、発色現像過程で離脱する基を表す。又、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 X^{10} が、二価の基になり、二量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体を形成してもよい)。

【化2】

一般式 (IA)



(一般式 (IA) 中、 R' および R'' は、各々独立に置換基を表し、Z は、水素原子、又は、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。)

【請求項 11】 支持体が反射支持体であることを特徴とする請求項 2 ～ 10 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 12】 カラー現像工程の処理時間が 5 秒以上、27 秒以下であり

、処理温度が43℃以上、60℃以下であることを特徴とする請求項1に記載のカラー画像形成方法。

【請求項13】 漂白定着工程の処理時間が30秒以下、5秒以上で、補充量が感光材料1m²当たり20mL以上、50mL以下であることを特徴とする請求項1又は12に記載のカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料とそれを用いたカラー画像形成法に関し、詳しくはシートフォーマットの感光材料を高速搬送方式で現像処理してカラー画像を得るカラー画像形成方法と、その画像形成方法によって、現像ムラが少なく高品質な画像を提供できるハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、写真処理サービス業界においては、カラーネガ、リバーサル感光材料ならびにデジタルカメラ等からカラープリントを得るためのカラープリントシステムが、プリント現像処理を専門に行うラボばかりでなく写真店の店頭等で広く普及してきている。従来のカラープリントシステムの露光方法は、カラーネガ等のフィルムの投影光をカラーペーパーに入射して感光材料を面露光する、いわゆる直接（アナログ）露光方式が主流であったが、デジタルカメラからカラープリントを得ることのできるカラープリントシステムではデジタル露光を利用する焼付装置、すなわちフィルムに記録された画像を光電的に読み取り、その情報をデジタル信号化し画像処理を施した後に、この画像データに応じて変調した記録光によって走査露光して画像を記録するデジタル露光方式が実用化されており、この方式が広く普及しつつある。

【0003】

これらのカラープリントシステムにおいては、感光材料は、ロール状に巻かれた状態で感光材料収納用遮光マガジンに装填されており、露光及び現像の際にマガジンから引き出されて搬送される。従来、感光材料はロール形態のまま途中で

切断することなく露光及び現像処理が行われ、現像処理後に所望の長さに切断して1枚ごとのプリントを得るという方式、いわゆるロール搬送方式によりカラープリントが作製されていた。この方式では、プリント1枚ごとの境界を明示するためのコマ情報を形成する必要がある、その部分が無駄になってしまう問題点を有している。

【0 0 0 4】

そのために最近では感光材料を予めプリント1枚相当サイズに切断してシート状にしてから露光及び現像処理を行うシート搬送方法を採用したカラープリントシステムが実用化されている。この搬送方法においては、シート状に切断された感光材料は、搬送ローラー対と、ベルトコンベアによる搬送方法とを採用することにより走査露光ムラのない搬送が可能となる。シート状の感光材料は、露光された後に現像処理されるが、現像処理工程においても、感光材料はシートのまま搬送ローラー対により搬送される。

したがって、この方式のカラープリントシステムには、第一に時間あたりのプリント出力数が多く、また生産性の高いシステムを比較的コンパクトな装置で実現することが望まれている。

【0 0 0 5】

また、このシステムに用いる感光材料すなわちカラーペーパーとしては、画像データにより変調されたレーザービームを走査して画像を記録するデジタル露光方式に対応して、きわめて高照度で画像露光されるので、この高照度露光に適応できる高照度露光適性を有すること、すなわち高照度相反則不軌による感度低下を伴わないことが必要となる。また、高速度搬送のもとでの迅速現像処理に起こり易い現像むらが生じにくいことや、高速度搬送による前工程処理液の混入による処理液品質の変動や低下に対しても画像品質が安定に確保されることが必要となる。かつ感光材料自体が現像進行や脱銀速度の優れた迅速処理適性があることが望まれている。

【0 0 0 6】

そのために、例えばハロゲン化銀乳剤の相反則特性の改良やカップラーの現像主薬酸化体と効率的なカップリング反応により発色するためのカップラーおよびカプ

ラー分散物による改良、これらを含む感光材料全体の設計に及ぶ改良が当業界で検討されてきた。しかしながら、上記シート搬送型のカラープリントシステムに求められる高生産性、優れた取り扱い性の強い要請、さらには感度維持、現像ムラの低減、処理液品質の変動耐性に係る感光材料の高照度露光適性および迅速処理適性などには、未だ十分に応えてなく改善が強く望まれている。

【0 0 0 7】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の背景からなされたものであり、感光材料とくにカラーペーパーの高照度露光適性ならびに迅速処理適性が優れ、かつ写真画像とくにカラープリント生産性が高いシート状高速搬送型のカラー画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的としている。とりわけ、迅速処理に伴う短い処理時間に対しても、また高照度露光潜像に対しても、あるいは高速搬送に伴う処理液変動に対しても、その現像むら、発色不良、画質低下などの悪影響が少なく、優れた画像品質のカラープリントを作製できるカラー画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的としている。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の画像形成方法とそれに用いる感光材料によって達成される。

1. 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対してシート状の裁断と像様露光を行った後、搬送ローラー対により搬送しつつカラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施すカラー画像形成方法において、該現像処理工程の搬送速度が 27.8 mm/秒 以上、 100 mm/秒 以下であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ (Q_y 、 Q_m 、 Q_c は式 (I) で定義される) を満たしていることを特徴とするカラー画像形成方法

。

$$\text{式 (I)} \quad Q_y = M_y / N_y$$

$$Q_m = M_m / N_m$$

$$Q_c = M_c / N_c$$

式 (I) において、 Q_y 、 Q_m 、および Q_c は、ハロゲン化銀化カラー写真感光材料中のイエローカプラー、マゼンタカプラー、およびシアンカプラーの各カプラー利用効率を表す。 N_y 、 N_m 、および N_c は、各々イエローカプラー、マゼンタカプラー、およびシアンカプラーの塗設量 [モル/I] を表す。 M_y 、 M_m 、および M_c は、Status-A グレー濃度 2.0 ± 0.05 を与えるイエロー、マゼンタ、およびシアンの色素量 [モル/I] を表す。

【0009】

2. 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって 27.8 mm/秒 以上 100 mm/秒 以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成する高速シート搬送用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ (Q_y 、 Q_m 、 Q_c は前記式 (I) と同義) を満たすことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】

3. Q_m が 0.50 以上、 0.80 以下であり、かつ Q_c が 0.70 以上、 0.85 以下であることを特徴とする上記 2 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

4. Q_y が 0.70 以上、 0.80 以下であり、かつ Q_m が 0.50 以上、 0.80 以下であり、さらに Q_c が 0.70 以上、 0.85 以下であることを特徴とする上記 2 又は 3 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0012】

5. 赤感光性乳剤層の銀/カプラー比 (Ag/Cp) が、 $2.87 \sim 6.41$ (モル比) であることを特徴とする上記 2 ～ 4 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0013】

6. 緑感光性乳剤層の銀／カップラー比 (Ag/Cp) が、2.10～5.40 (モル比) であることを特徴とする上記 2～5 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】

7. 総塗設ゼラチン量が 6.26 g/m^2 以下であることを特徴とする上記 2～6 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】

8. 総塗設銀量が銀換算量で $0.39 \sim 0.59 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする上記 2～7 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】

9. 総塗設銀量が銀換算量で $0.39 \sim 0.49 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする上記 2～8 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

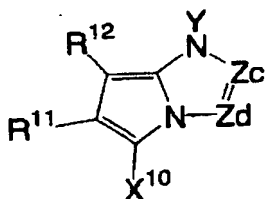
【0017】

10. 赤感光性乳剤層が一般式 (PTA-I)、一般式 (PTA-II) 及び一般式 (IA) で表されるカップラーの少なくともいずれか 1 種を含有することを特徴とする上記 2～9 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

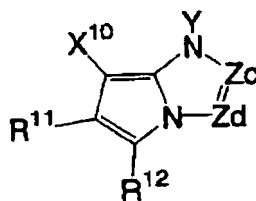
【0018】

【化3】

一般式 (PTA-I)



一般式 (PTA-II)



【0019】

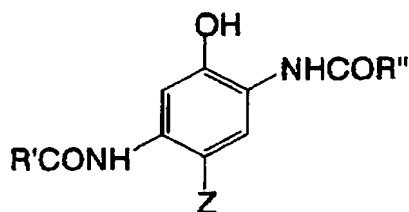
一般式 (PTA-I) 及び一般式 (PTA-II) において、Zc 及び Zd は、それぞれ $-\text{C}(\text{R}^{13})=$ 又は $-\text{N}=-$ を表し、 R^{13} は水素原子又は置換基を表す。但し、Zc 及び Zd のいずれか一方は $-\text{C}(\text{R}^{13})=$ であり、他方は $-\text{N}=-$ である。 R^{11} および R^{12} は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上であ

り、かつ、 R^{11} と R^{12} との σp 値の和が0.65以上である電子吸引性基を表す。 X^{10} は、水素原子、又は、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。 Y は水素原子、又は、発色現像過程で離脱する基を表す。又、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 X^{10} が、二価の基になり、二量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体を形成してもよい。

【0020】

【化4】

一般式 (IA)



【0021】

一般式 (IA) において、 R' および R'' は、各々独立に置換基を表し、 Z は、水素原子、又は、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。

【0022】

11. 支持体が反射支持体であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0023】

12. カラー現像工程の処理時間が5秒以上、27秒以下であり、処理温度が43℃以上、60℃以下であることを特徴とする上記1に記載のカラー画像形成方法。

【0024】

13. 漂白定着工程の処理時間が30秒以下、5秒以上で、補充量が感光材料1m²当たり20mL以上、50mL以下であることを特徴とする上記1又は12に

記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 2 5 】

上記の本発明のカラー画像形成方法及びそれに用いるカラー感光材料の第一の特徴は、感光材料中に前記した高いカプラー利用率範囲を有するシアン、マゼンタ、及びイエローカプラーを含有させたことであり、このような高利用率カプラーを各乳剤層に揃えて含有させたことによって、現像進行が速くなり、高照度のレーザー走査光でも高い発色濃度が迅速に得られ、現像ムラが抑止され、高速搬送・低補充などに伴う処理液変動にも影響されない安定で優れた画像品質が得られる。しかも、シート搬送形態であるため、感光材料の消費量の節約（プリント 1 枚当たりの消費面積の軽減）と生産性向上も達せられる。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上にイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有しており、かつ上記各色素形成カプラーのカプラー利用効率 $Q_y (=M_y/N_y)$ 、 $Q_m (=M_m/N_m)$ 、および $Q_c (=M_c/N_c)$ が $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ の関係を満たしていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、本発明のカラー画像形成方法は、上記感光材料をシート状に裁断して、搬送ローラー対により搬送しつつ、像様露光した後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施すカラー画像形成方法であって、かつ該現像処理工程の搬送速度が 27.8 mm/秒 以上 100 mm/秒 以下であることを特徴とするカラー画像形成方法である。

【 0 0 2 7 】

なお、上記カプラー利用率 Q_y 、 Q_m 、および Q_c の定義における N_y 、 N_m 、および N_c は、各々イエローカプラー、マゼンタカプラー、およびシアンカプラーの塗設量 $[\text{mol/I}]$ を表し、 M_y 、 M_m 、および M_c は、ステータス－A グレー

濃度 2.0 ± 0.05 を与えるイエロー、マゼンタ、およびシアンの色素量 [モル/I] を表す。

【0028】

上記の本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法の好ましい態様としては、以下の a ~ j 及びそれらの組み合わせを挙げることができる。

a. 感光材料が含有するカップラーのカップラー利用効率に付いては、 Q_m が 0.50 以上、 0.80 以下であり、かつ Q_c が 0.70 以上、 0.85 以下である。とくに好ましくは、 $0.57 < Q_m < 0.75$ であって、かつ $0.70 < Q_c < 0.80$ である。

b. また、 Q_y が 0.70 以上、 0.80 以下であり、かつ Q_m が 0.50 以上、 0.80 以下であり、さらに Q_c が 0.70 以上、 0.85 以下である。

【0029】

c. 赤感光性乳剤層の銀／カップラー比 (Ag/Cp) については、 $2.87 \sim 6.41$ (モル比) であることが好ましい。銀／カップラー比は、より好ましくは、 $3.83 \sim 6.41$ である。

d. 緑感光性乳剤層の銀／カップラー比 (Ag/Cp) については、 $2.10 \sim 5.40$ (モル比) であることが好ましい。銀／カップラー比は、より好ましくは、 $2.75 \sim 5.04$ である。

【0030】

e. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設ゼラチン量が 6.26 g/m^2 以下であり、総塗設ゼラチン量は、より好ましくは $4.0 \sim 5.8 \text{ g/I}$ である。

f. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が銀換算量で $0.39 \sim 0.59 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $0.39 \sim 0.53 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $0.39 \sim 0.49 \text{ g/I}$ である。

g. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の赤感光性乳剤層が一般式 (PTA-I)、一般式 (PTA-II) 及び一般式 (IA) で表されるカップラーの少なくともいずれか 1 種を含有することは、カップラー利用率を前記の規定範囲に高めるのに特に寄与している。これらのカップラーのより詳細は後述する。

【0031】

h. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体が反射支持体であることが本発明の効果が具体的に具現される態様である。

【0 0 3 2】

i. 本発明のカラー画像形成方法においては、カラー現像工程の処理時間が5秒以上、27秒以下であり、処理温度が43℃以上、60℃以下の高温迅速処理が可能となる。

【0 0 3 3】

j. 本発明のカラー画像形成方法においては、漂白定着工程の処理時間が30秒以下、5秒以上で、補充量が感光材料1m²当たり20mL以上、50mL以下である迅速・低補充処理が可能となる。

上記した本発明の好ましい態様の詳細は、以下の説明の中でさらに説明する。

【0 0 3 4】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーは、上記本発明に係る迅速、高温あるいは低補充条件のもとで、前記したカプラー利用率を発揮し得るカプラーであればいずれのカプラーであってもよい。そのような本発明に利用できるカプラーは、例えば特開昭62-215272号公報の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355, 660A2号明細書の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーから選択できる。

また、WO-98/33760号に記載の一般式(II)及び(III)、特開平10-221825号公報に記載の一般式(D)で表される化合物も好ましい。しかしながら、本発明に用いることのできるカプラーは、前記したカプラー利用率を具現できるものである限り、上記した化合物群に限定されるものではない。

【0 0 3 5】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（以下、単に「シアンカプラー」という場合がある。）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式(I)又は(II)で表されるカ

プラー及び特開平 6 - 3 4 7 9 6 0 号公報の一般式 (I) で表されるカップラー、並びにこれらの特許に記載されている例示カップラーが特に好ましい。

また、フェノール系、ナフトール系のシアンカップラーも好ましく、例えば、特開平 1 0 - 3 3 3 2 9 7 号公報に記載の一般式 (A D F) で表されるシアンカップラーが好ましい。

【 0 0 3 6 】

上記以外のシアンカップラーとしては、欧州特許 E P 0 4 8 8 2 4 8 号明細書及び E P 0 4 9 1 1 9 7 A 1 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカップラー、米国特許第 5, 8 8 8, 7 1 6 号に記載の 2, 5 - ジアシルアミノフェノールカップラー、米国特許第 4, 8 7 3, 1 8 3 号、同第 4, 9 1 6, 0 5 1 号に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカップラー、特に、特開平 8 - 1 7 1 1 8 5 号、同 8 - 3 1 1 3 6 0 号、同 8 - 3 3 9 0 6 0 号の各公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカップラーも好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカップラーの他に、欧州特許 E P 0 3 3 3 1 8 5 A 2 号明細書に記載の 3 - ヒドロキシピリジン系シアンカップラー（なかでも具体例として列挙されたカップラー（4）の 4 当量カップラーに塩素離脱基をもたせて 2 当量化したものや、カップラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭 6 4 - 3 2 2 6 0 号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカップラー（なかでも具体例として列挙されたカップラー例 3、8、3 4 が特に好ましい）、欧州特許 E P 0 4 5 6 2 2 6 A 1 号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカップラー、欧州特許 E P 0 4 8 4 9 0 9 号に記載のピロロイミダゾール型シアンカップラーを使用することもできる。

【 0 0 3 8 】

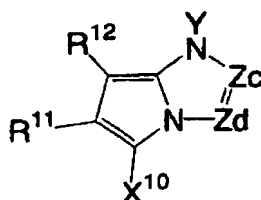
本発明において、好ましく用いることのできるシアンカップラーは、例えばフェノール系シアンカップラー、ナフトール系シアンカップラー、ヘテロ環系カップラー等が挙げられる。この中で、本発明では、好ましくはピロロアゾールカップラーであり、下記一般式 (P T A - I) 及び一般式 (P T A - II) で表されるシアンカ

ラーである。

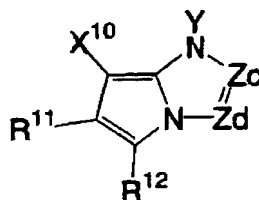
【0039】

【化5】

一般式 (PTA-I)



一般式 (PTA-II)



【0040】

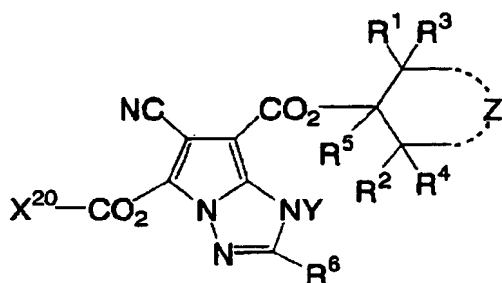
一般式 (PTA-I) 及び一般式 (PTA-II) において、Zc 及び Zd はそれぞれ $-C(R^{13})=$ 又は $-N=$ を表す。但し、Zc 及び Zd のいずれか一方は $-C(R^{13})=$ であり、他方は $-N=$ である。R¹¹ および R¹² はそれぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が、0.2 以上の電子吸引性基を表し、かつ R¹¹ と R¹² の σ_p 値の和は 0.65 以上である。R¹³ は水素原子又は置換基を表す。X¹⁰ は水素原子又は芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。Y は水素原子又は発色現像過程で離脱する基を表す。R¹¹、R¹²、R¹³ 又は X¹⁰ の基が二価の基になり、二量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体を形成しても良い。

その中でも、迅速処理性、色再現性、感光材料の未露光状態での保存安定性等の点から、更に好ましく用いることのできるシアンカプラーは下記一般式 (PTA-III) で表されるシアンカプラーである。

【0041】

【化6】

一般式 (PTA-III)



【0042】

一般式 (PTA-III) において、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 Z は飽和環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、 R^6 は置換基を表し、 X^{20} はヘテロ環基、置換アミノ基またはアリール基を表し、 Y は水素原子または発色現像過程で離脱する基を表す。

【0043】

一般式 (PTA-III) において、 $R^1 \sim R^5$ で表されるアルキル基は、炭素数1～36の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～22の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-オクチル、デシル、ドデシル、セチル、ステアシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0044】

一般式 (PTA-III) において、 $R^1 \sim R^5$ で表されるアリール基は、炭素数6～20のアリール基であり、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、特に好ましくは炭素数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-フェナントリルが挙げられる。

【0045】

一般式 (PTA-III) において、 Z で表される飽和環を形成するのに必要な非金属原子群は、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群であり、この

環は置換されていてもよく、飽和環であっても不飽和環であってもよく、環を形成する非金属原子は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられるが、好ましくは 6 員環飽和炭素環であり、特に好ましくは 4 位が炭素数 1 ~ 2 4 のアルキル基で置換されたシクロヘキサン環である。

【0 0 4 6】

一般式 (P T A - III) において R^6 で表される置換基は、例えば、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、脂肪族基 (例えば、炭素数 1 ~ 3 6 の直鎖または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、トリデシル、*t*-アミル、*t*-オクチル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]}ドデカンアミド}フェニル}プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基 (炭素数 6 ~ 3 6 のアリール基であり例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル、2-メトキシフェニル)、ヘテロ環基 (炭素数 1 ~ 3 6 のヘテロ環基であり例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基 (炭素数 1 ~ 3 6 の直鎖、分岐鎖または環状のアルコキシ基であり例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルオキシエトキシ、

【0 0 4 7】

2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基 (炭素数 6 ~ 3 6 のアリールオキシ基であり例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基 (炭素数 2 ~ 3 6 のアシルアミノ基であり例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-*t*-ブチル

ー 4 - ヒドロキシフェノキシ) ブタンアミド、2 - { 4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} デカンアミド)、アルキルアミノ基(炭素数 1 ~ 3 6 のアルキルアミノ基であり例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(炭素数 6 ~ 3 6 のアニリノ基であり例えば、フェニルアミノ、2 - クロロアニリノ、2 - クロロ - 5 - テトラデカンアミノアニリノ、2 - クロロ - 5 - ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N - アセチルアニリノ、2 - クロロ - 5 - { 2 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) ドデカンアミド} アニリノ)、ウレイド基(炭素数 2 ~ 3 6 のウレイド基であり例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N , N - ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(炭素数 1 ~ 3 6 のスルファモイルアミノ基であり例えば、N , N - ジプロピルスルファモイルアミノ、N - メチル - N - デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(炭素数 1 ~ 3 6 のアルキルチオ基であり例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2 - フェノキシエチルチオ、3 - フェノキシプロピルチオ、3 - (4 - t - ブチルフェノキシ) プロピルチオ)、アリールチオ基(炭素数 6 ~ 3 6 のアリールチオ基であり例えば、フェニルチオ、2 - ブトキシ - 5 - t - オクチルフェニルチオ、3 - ペンタデシルフェニルチオ、2 - カルボキシフェニルチオ、4 - テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(炭素数 2 ~ 3 6 のアルコキシカルボニルアミノ基であり例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(炭素数 1 ~ 3 6 のアルキル及びアリールスルホンアミド基であり例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p - トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、

【 0 0 4 8 】

2 - メトキシ - 5 - t - ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(炭素数 1 ~ 3 6 のカルバモイル基であり例えば、N - エチルカルバモイル、N , N - ジブチルカルバモイル、N - (2 - ドデシルオキシエチル) カルバモイル、N - メチル - N - ドデシルカルバモイル、N - { 3 - (2 , 4 - ジ - t - アミルフ

エノキシ) プロピル(カルバモイル)、スルファモイル基(炭素数1~36のスルファモイル基であり例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(炭素数1~36のアルキル及びアリールスルホニル基であり例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(炭素数2~36のアルコキシカルボニル基であり例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(炭素数1~36のヘテロ環オキシ基であり例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(炭素数2~36のアシルオキシ基であり例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(炭素数1~36のカルバモイルオキシ基であり例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(炭素数3~36のシリルオキシ基であり例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(炭素数7~36のアリールオキシカルボニルアミノ基であり例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(炭素数4~36のイミド基であり例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(炭素数1~36のヘテロ環チオ基であり例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(炭素数1~36のスルフィニル基であり例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、

【0049】

アルキル・アリール若しくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、2-ペンタデシルオキシカルボニル)

、アルキル・アリール若しくは複素環オキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えばN-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル）、スルファモイル基（例えばN-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル）、ホスホニル基（例えばフェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、スルファミド基（例えばジプロピルスルファモイルアミノ）、イミド基（例えばN-サクシンイミド、ヒダントイニル、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド）、アゾリル基（例えばイミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロピラゾール-1-イル、トリアゾリル）、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホ基、無置換のアミノ基などが挙げられる。

【0050】

R⁶として好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アシル基、アゾリル基を挙げることができる。

更に好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくは少なくとも p

位がアルキル基で置換されたアリール基である。

【 0 0 5 1 】

X²⁰は、ヘテロ環、置換アミノ基、もしくはアリール基を表し、ヘテロ環としては、窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する 5 ～ 8 員環で炭素数 1 ～ 3 6 のものが好ましい。更に好ましくは、窒素原子で結合した 5 員または 6 員環で、そのうち 6 員環が特に好ましい。

具体例として、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ラクタム化合物、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、モルホリン、ピラゾリジン、チアゾリジン、ピラズリンなどが挙げられ、好ましくはモルホリン、ピペリジンが挙げらる。

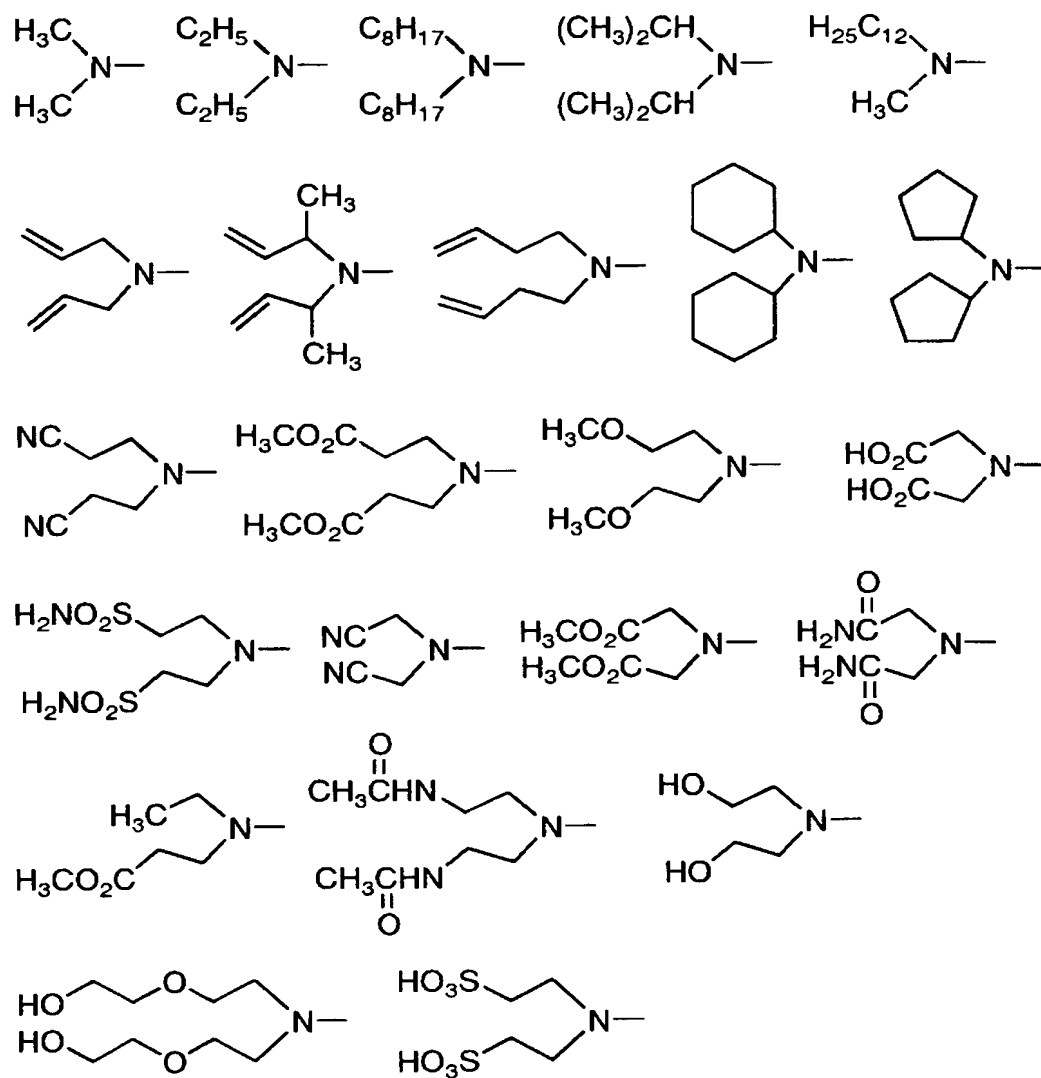
置換アミノ基の置換基としては、脂肪族基、アリール基若しくはヘテロ環基が挙げられる。脂肪族基としては、先に挙げた R⁶で表される置換基が挙げられ、更にこれらは、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル）、クロル、水酸基、カルボキシル基で置換されていても良い。置換アミノ基としては、1 置換よりも 2 置換の方が好ましい。アリール基としては、炭素数 6 ～ 3 6 のものが好ましく、更に単環がより好ましい。具体例としては、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2, 6-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル、2, 4-ジクロロフェニル等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

X²⁰が、置換アミノ基の場合の好ましい具体例を以下に示す。

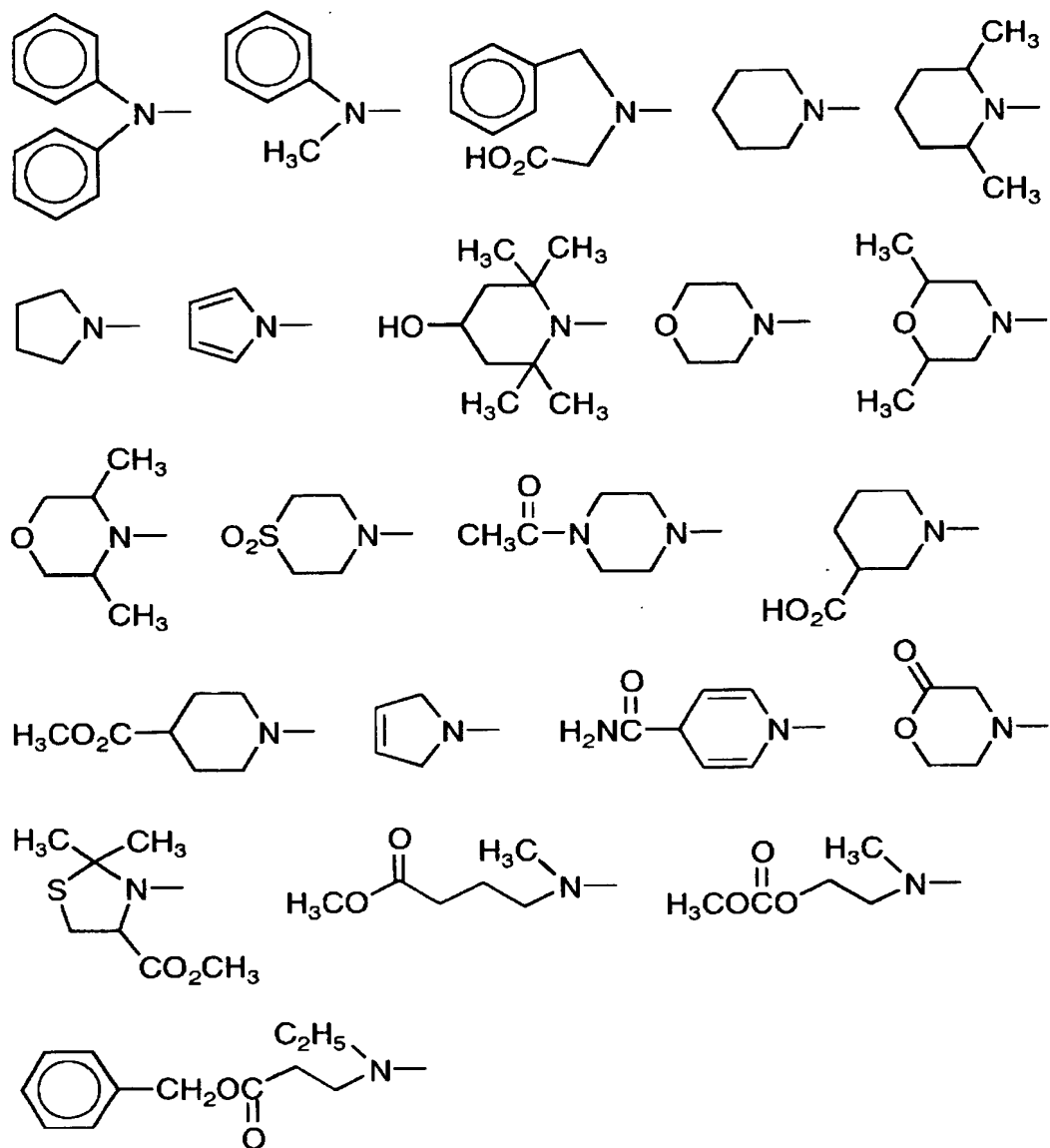
【 0 0 5 3 】

【化 7】



【 0 0 5 4 】

【化 8】



【0055】

Yは、水素原子もしくは発色現像過程で脱離するもので、例えばYが表す置換基としては、特開昭61-228444号公報等に記載されている様なアルカリ条件下で、離脱しうる基や特開昭56-133734号公報に記載されている様な現像主薬との反応により、カップリングオフする置換基が挙げられるが、好ましくはYは、水素原子の場合である。

【0056】

一般式(PTA-III)で表されるカプラーは、R⁶が一般式(PTA-I

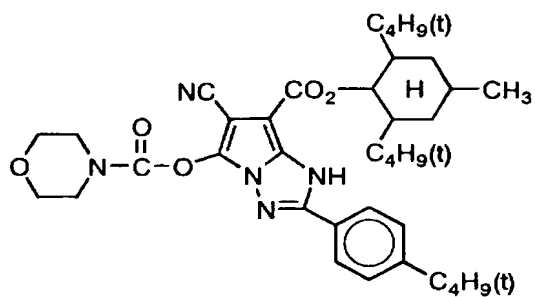
II) で表されるカップラー残基を含有していて二量体以上の多量体を形成していたり、R⁶が高分子鎖を含有していて単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式 (PTA-II I) で表されるカップラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式 (PTA-II I) で表されるカップラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に 1 種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性のエチレン型モノマーの 1 種または 1 種以上を含む共重合体であってもよい。この一般式 (PTA-II I) で表わされる化合物の使用量は、好ましくは同一層の感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.01 ~ 1.0 モルであり、より好ましくは 0.12 ~ 1.0 モルであり、特に好ましくは 0.25 ~ 0.5 モルである。

以下に本発明に用いられるシアンカップラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

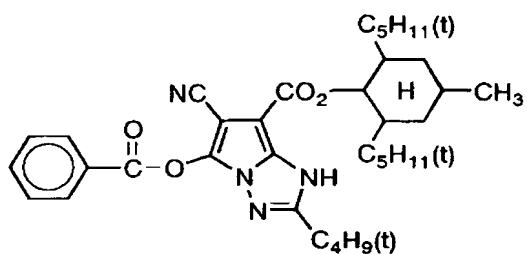
【0057】

【化 9】

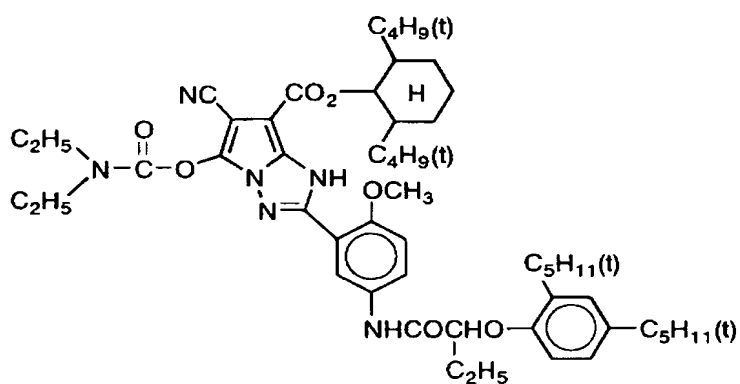
(1)



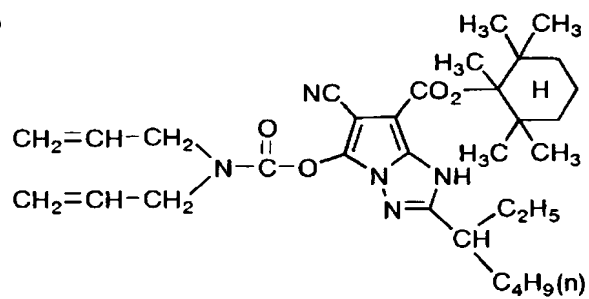
(2)



(3)



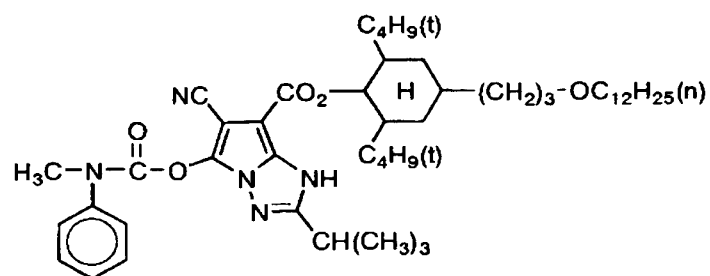
(4)



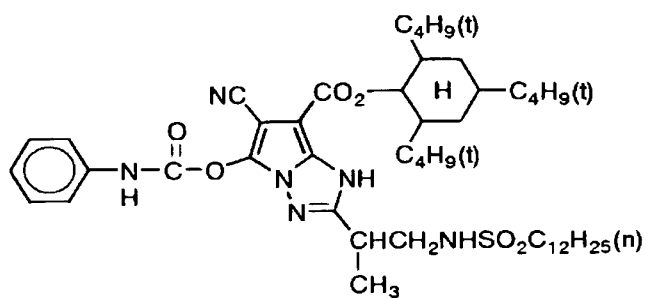
【 0 0 5 8 】

【化 10】

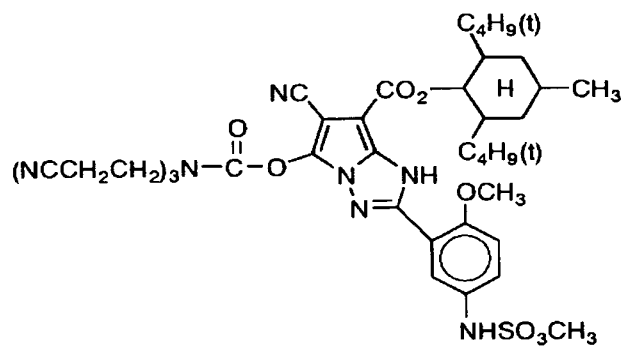
(5)



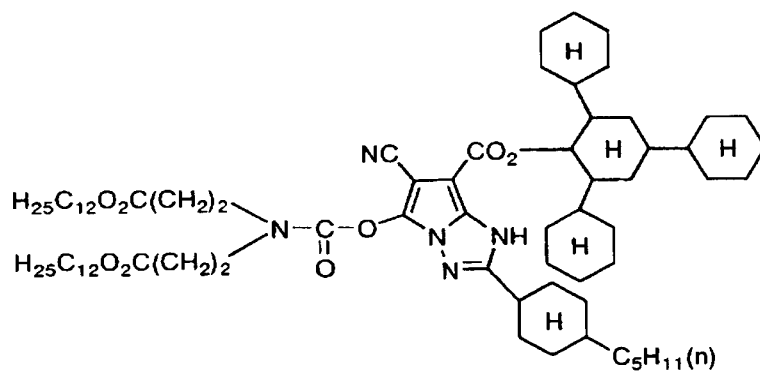
(6)



(7)

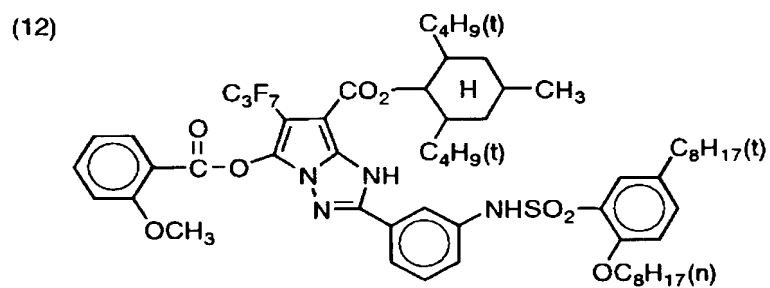
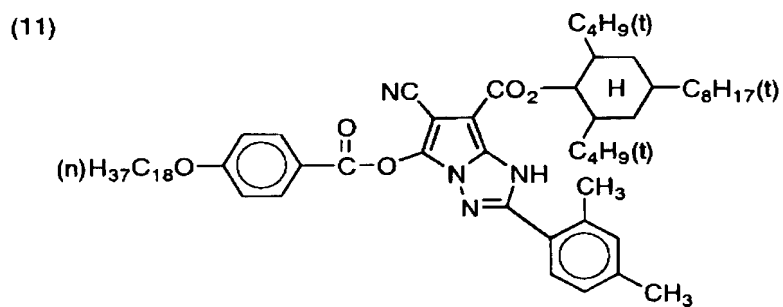
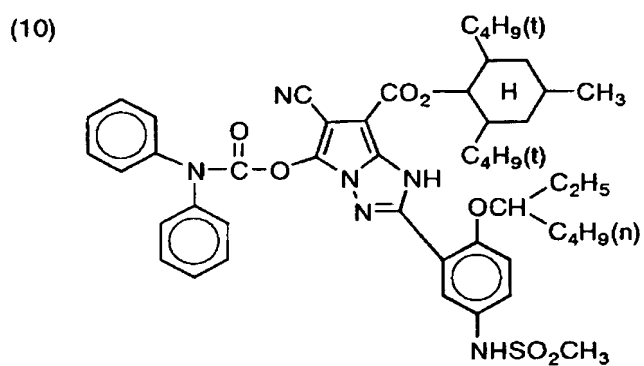
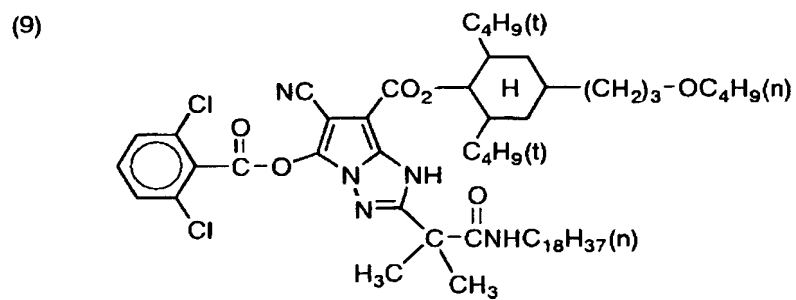


(8)



【0059】

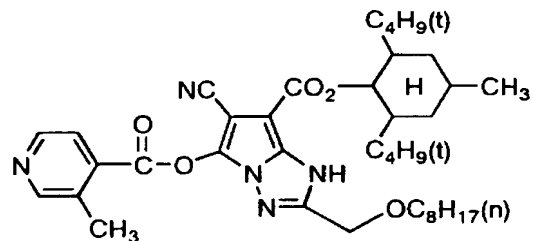
【化 1 1】



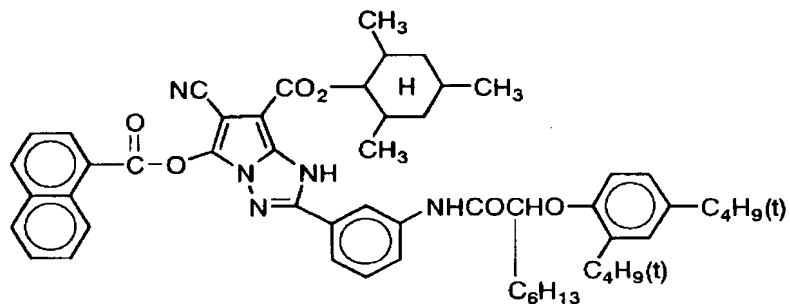
【0060】

【化 1 2】

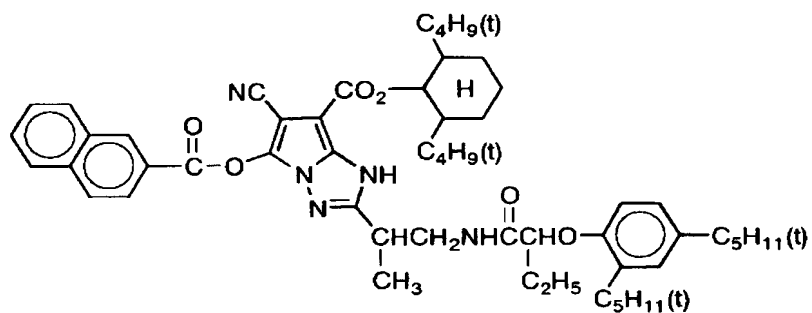
(13)



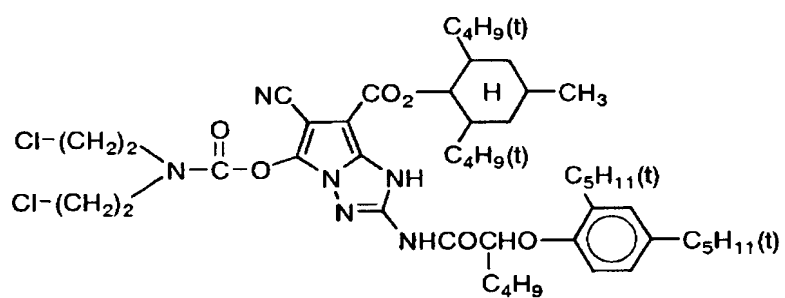
(14)



(15)



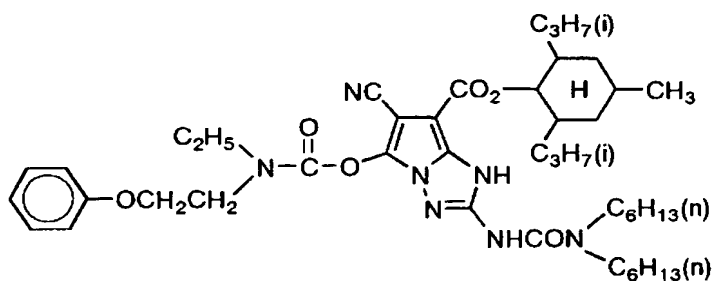
(16)



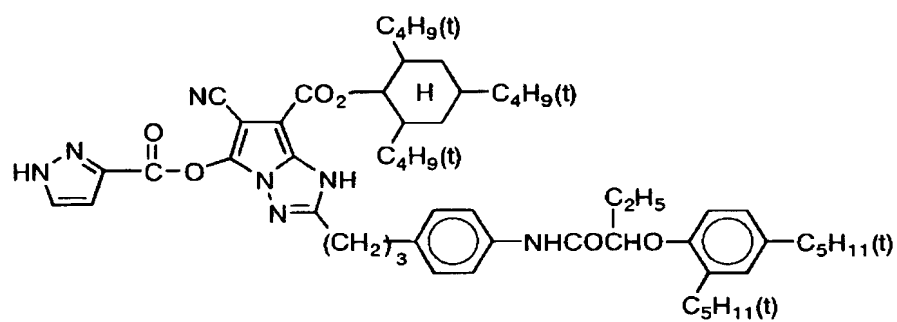
【0061】

【化 13】

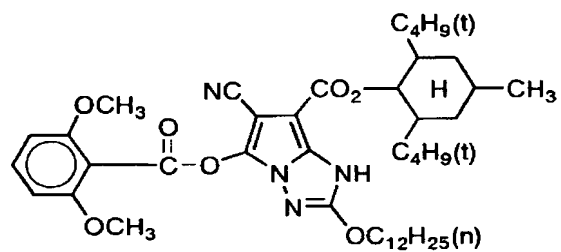
(17)



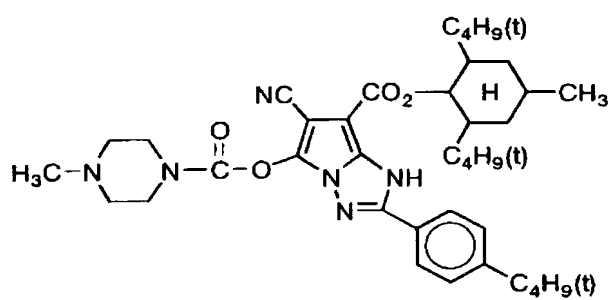
(18)



(19)



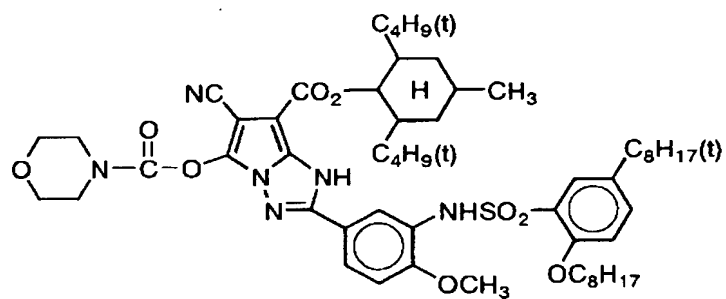
(20)



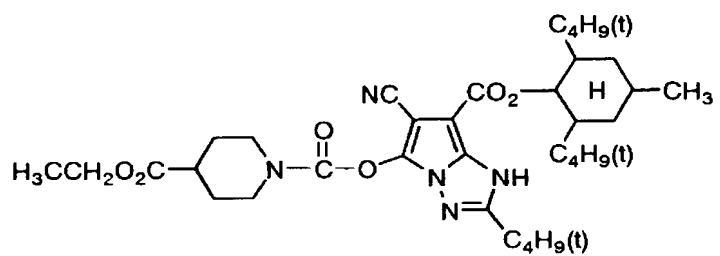
【0062】

【化 1 4】

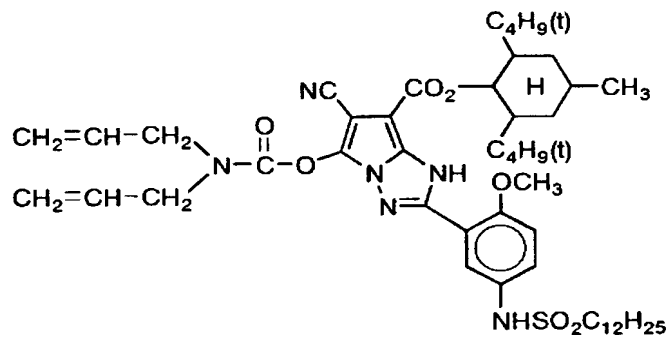
(21)



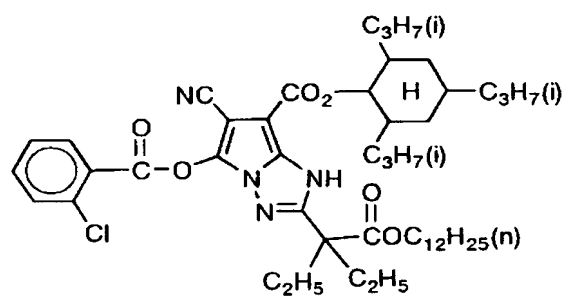
(22)



(23)



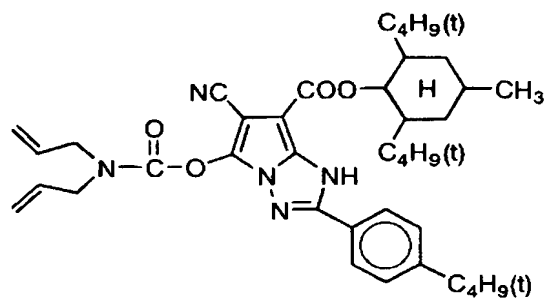
(24)



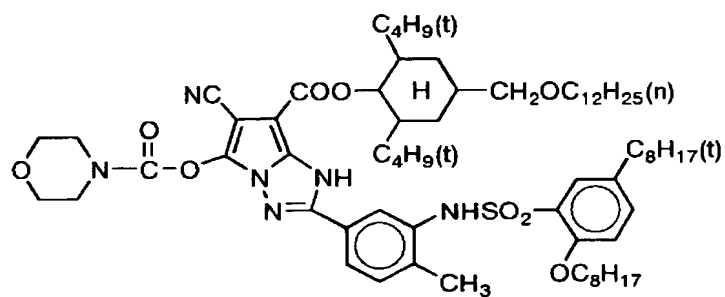
【 0 0 6 3 】

【化 15】

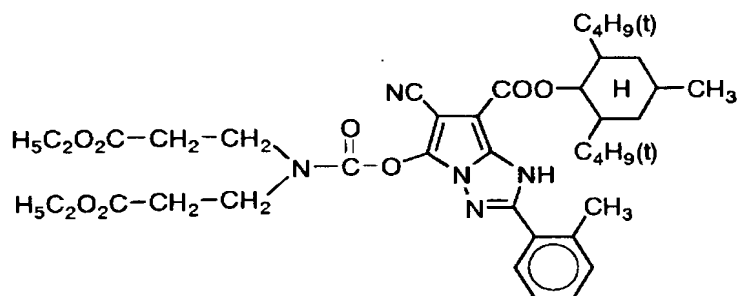
(25)



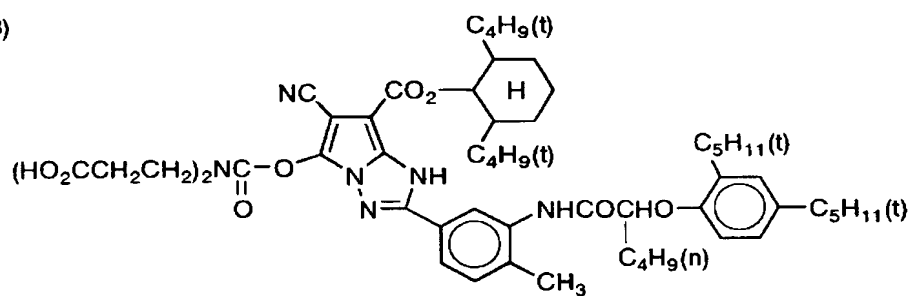
(26)



(27)

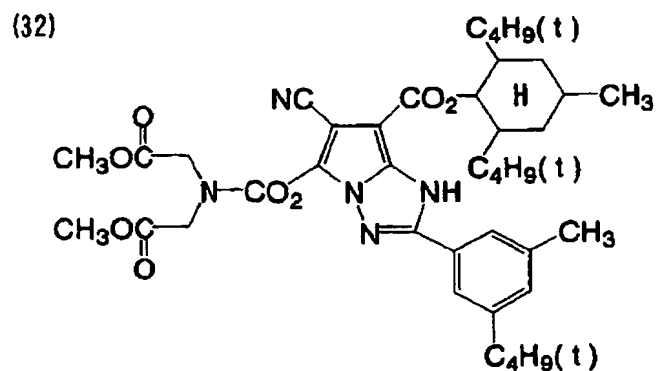
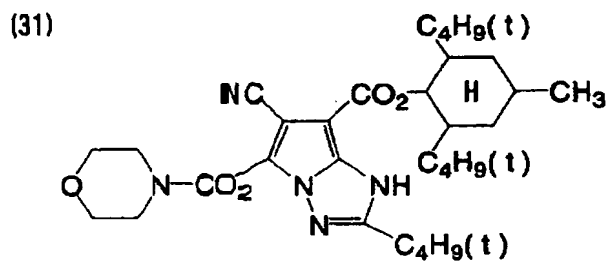
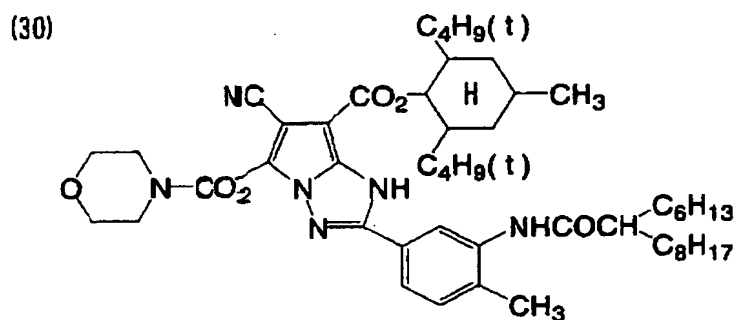
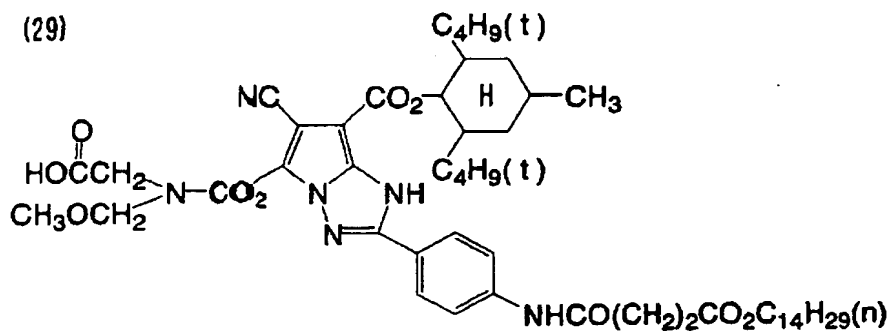


(28)



【 0 0 6 4 】

【化 16】



【0065】

本発明に用いられる一般式 (PTA-III) で表わされる化合物は、公知の方法、例えば、特開平 5-255333 号、同 5-202004 号、同 7-48

376号、同8-110623号に記載の方法にて合成することができる。

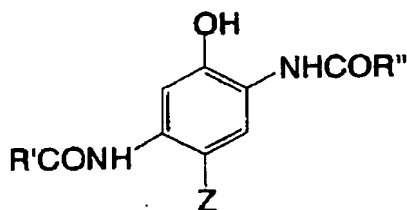
【0066】

また、シアンカプラーとして、下記一般式（IA）で表される化合物も好ましく使用される。

【0067】

【化17】

一般式（IA）



【0068】

式中、R'およびR''は各々独立に置換基を表し、Zは水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。

なお、R'およびR''は、当該カプラーが、本明細書中に規定されている色相であるように選ばれた置換基が好ましい。

【0069】

本明細書において、明細書を通して使用されているように、特に断らない限り、「アルキル」という用語は、不飽和または飽和で直鎖または分岐鎖のアルキル基（アルケニルおよびアラルキルを含む）を指し、3～8個の炭素原子を有する環式アルキル基（シクロアルケニルを含む）を含み、「アリアル」という用語は、具体的には、縮合アリアルを含む。

【0070】

一般式（IA）に関して、R'およびR''は、未置換であるかまたは置換されているアルキル基、アリアル基、アミノ基、もしくはアルコキシ基、あるいは窒素、酸素、および硫黄から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含有している5～10員の複素環（この環は未置換であるか、または置換されている）から独立に選

ばれるのが好ましい。

【0071】

R'および／またはR''がアミノまたはアルコキシ基である場合、それらは、例えば、ハロゲン、アリアルオキシ、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基で置換されていてもよい。しかしながら、好適には、R'およびR''は、未置換であるかまたは置換されているアルキルもしくはアリアル基、あるいはピリジル、モルホリノ、イミダゾリル、またはピリダゾリル基などの5～10員の複素環から独立に選ばれる。

【0072】

R'は、例えば、ハロゲン、アルキル、アリアルオキシ、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基（さらに置換されていてもよい）で置換されているアルキル基であるのがより好ましい。R''がアルキル基である場合、それも同様に置換されていてもよい。

【0073】

しかしながら、R''は、好ましくは、未置換アリアルであるか、あるいは、例えばシアノ、クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード、アルキルもしくはアリールカルボニル、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル、アシルオキシ、カルボンアミド (carbonamido)、アルキルもしくはアリールカルボンアミド、アルキルもしくはアリールオキシカルボンアミド、アルキルもしくはアリールスルホニル、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ、アルキルもしくはアリールオキシスルホニル、アルキルもしくはアリールスルホキシド、アルキルもしくはアリールスルファモイル、アルキルもしくはアリールスルファモイルアミノ、アルキルもしくはアリールスルホンアミド、アリアル、アルキル、アルコキシ、アリアルオキシ、ニトロ、アルキルもしくはアリールウレイド、またはアルキルもしくはアリールカルバモイル基（いずれもさらに置換されていてもよい）で置換されている複素環である。好ましい基は、ハロゲン、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルファモイル、アルキルスルホンアミド、アルキルスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル、またはアルキルカルボンアミドである。R'がア

リールまたは複素環である場合、それも同様に置換されていてもよい。

【0074】

好適には、R'は4-クロロフェニル、3,4-ジクロロフェニル、3,4-ジフルオロフェニル、4-シアノフェニル、3-クロロ-4-シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル、または3-もしくは4-スルホンアミドフェニル基である。

【0075】

一般式 (IA) において、Zは水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。Zとしては、好ましくは水素、クロロ、フルオロ、置換アリールオキシまたはメルカプトテトラゾール、より好ましくは水素またはクロロであってもよい。

【0076】

Zによって、カプラーの化学当量、すなわち2当量カプラーであるか、または4当量カプラーであるかが決定し、またZの種類によって、カプラーの反応性を変更することができる。このような基は、カプラーからの放出後に、例えば色素形成、色素色相調製、現像促進または現像抑制、漂白促進または漂白抑制、電子移動容易化、および色補正などの機能を果たすことによって、写真記録材料におけるカプラーが塗布される層、または他の層に好都合な影響を及ぼすことができる。

【0077】

このようなカップリング離脱基の代表的な部類には、例えば、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシルオキシ、アシル、ヘテロシクリル、スルホンアミド、ヘテロシクリルチオ、ベンゾチアゾリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、およびアリールアゾが含まれる。これらのカップリング離脱基は、例えば、米国特許第 2,455,169号、同 3,227,551号、同 3,432,521号、同 3,467,563号、同 3,617,291号、同 3,880,661号、同 4,052,212号、および同 4,134,766号の各明細書；並びに英国特許第 1,466,728号、同 1,531,927号、同 1

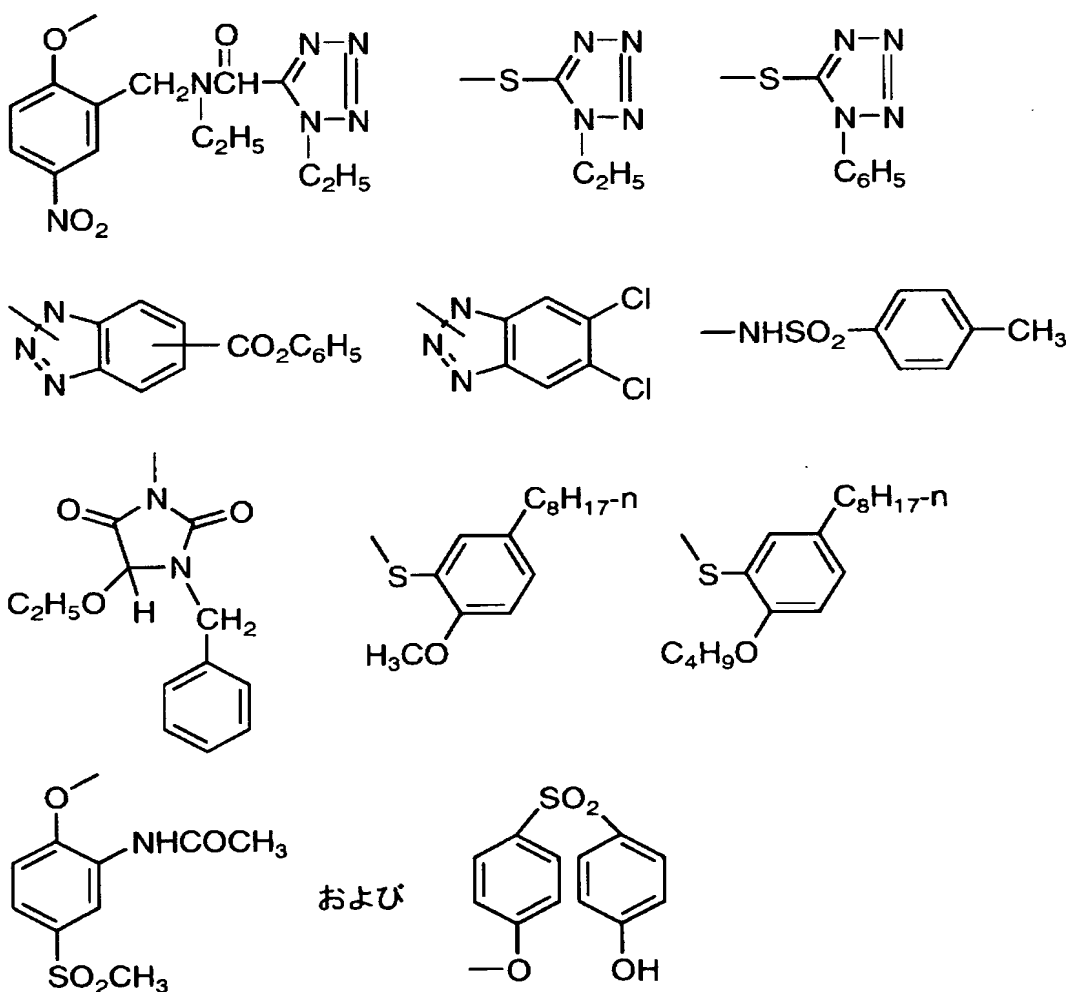
、533、039号の各明細書、および英国特許出願公開明細書第2、066、755A号、および同2、017、704A号（これらの開示は引用により本明細書中に取り入れられる）に記載されている。ハロゲン、アルコキシ基、およびアリアルオキシ基がもっとも好適である。

【 0 0 7 8 】

好適なカップリング離脱基の例は以下の通りである。 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

【 0 0 7 9 】

【化 18】



【0080】

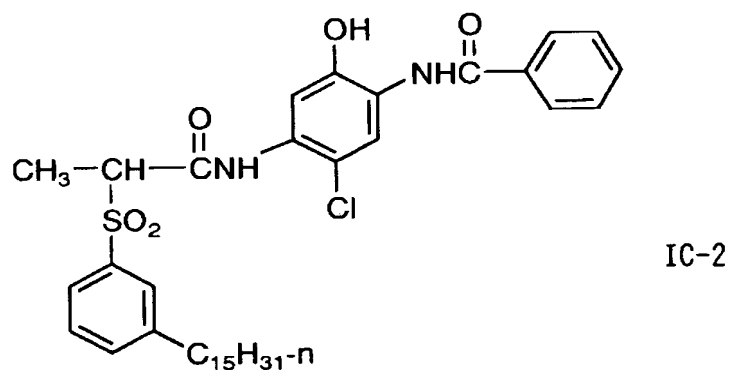
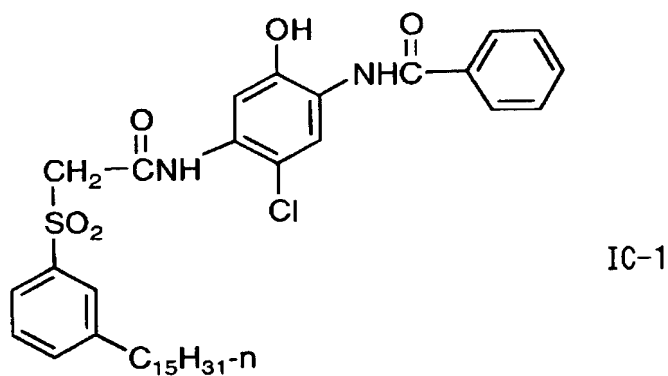
概して、カップリング離脱基は、塩素原子、水素、またはp-メトキシフェノキシ基である。

【0081】

以下に一般式 (IA) であらわされる化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されるものではない。

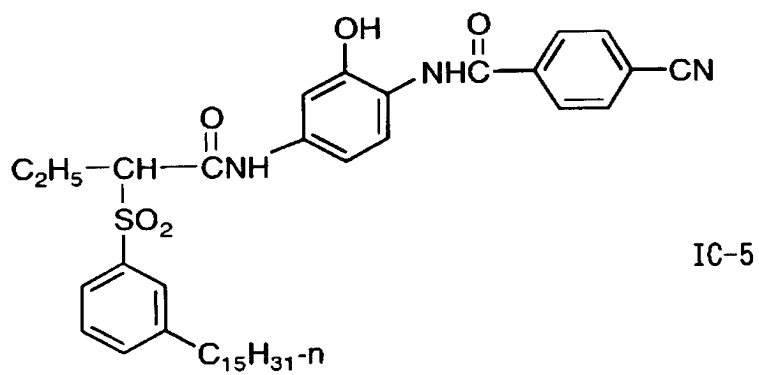
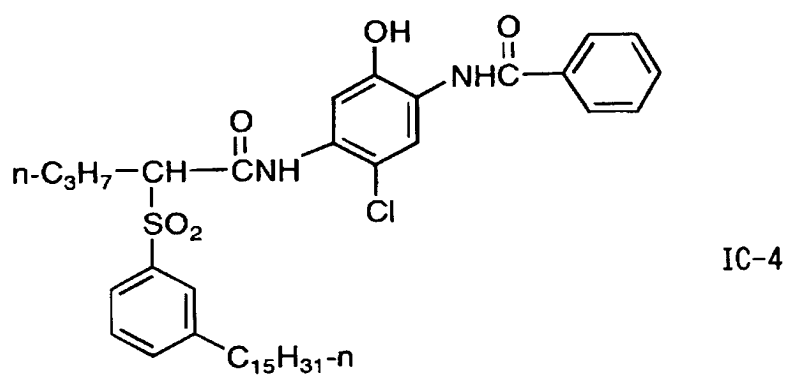
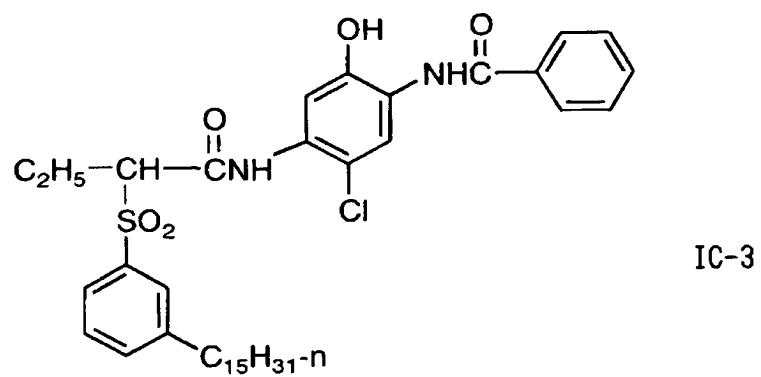
【0082】

【化19】



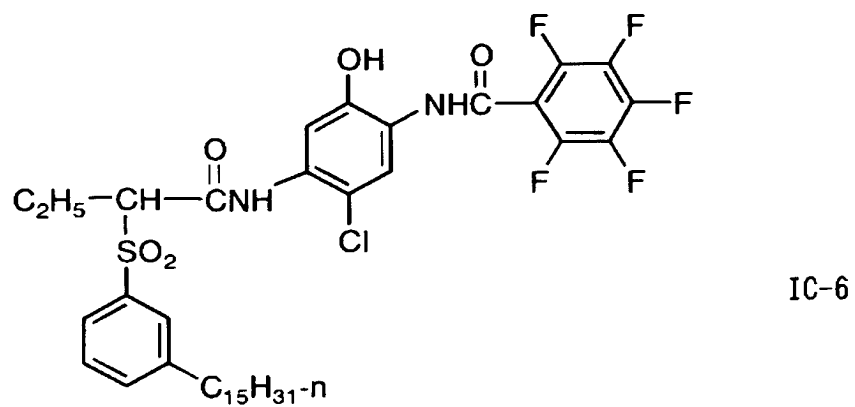
【0083】

【化 20】

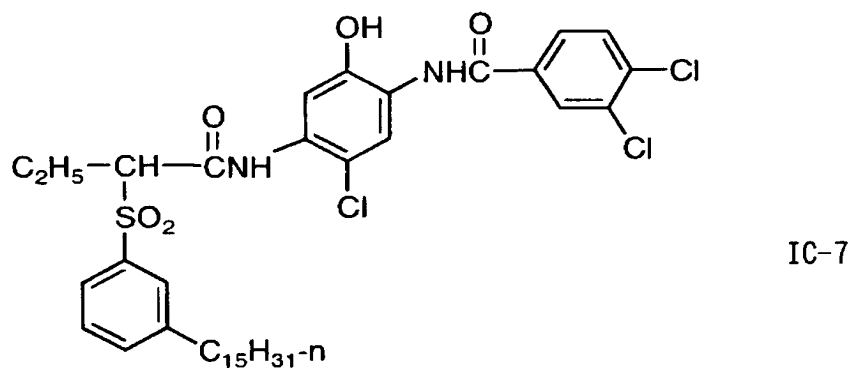


【0084】

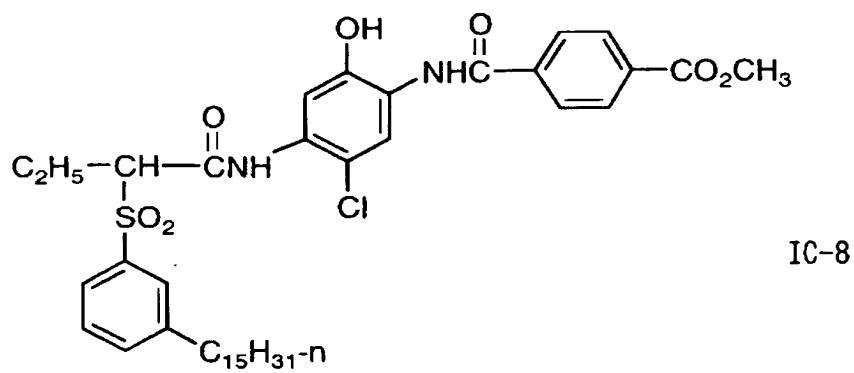
【化 21】



IC-6



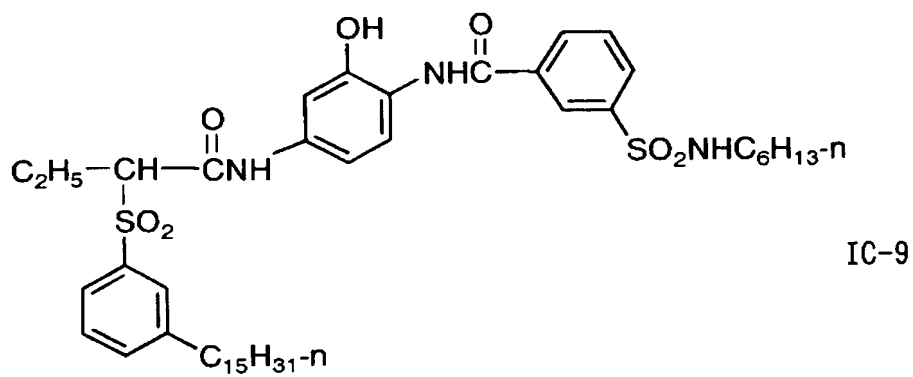
IC-7



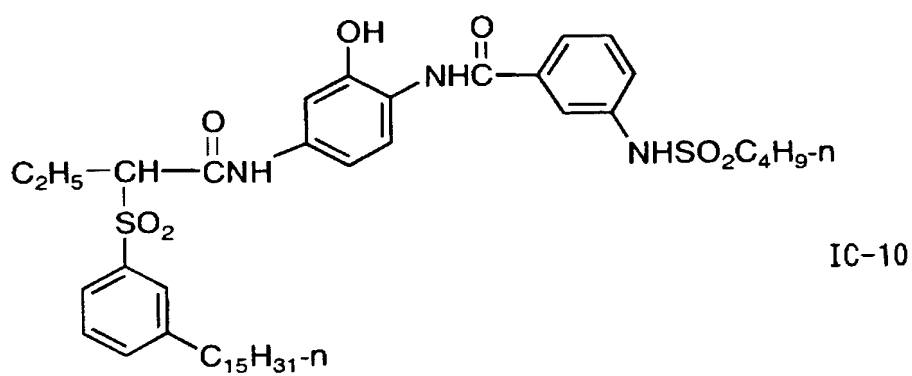
IC-8

【0085】

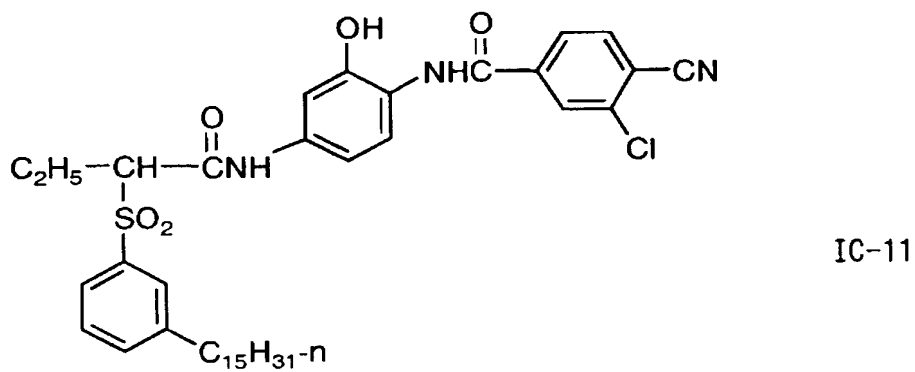
【化 22】



IC-9



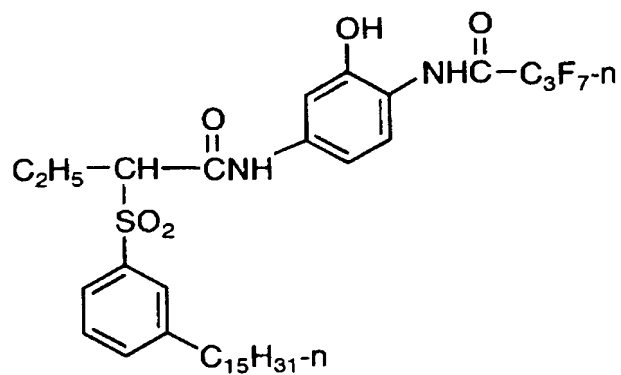
IC-10



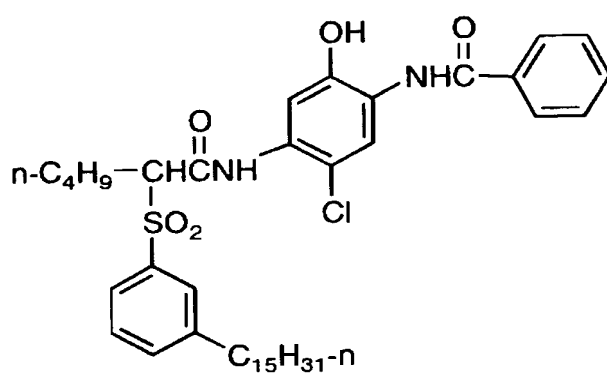
IC-11

【0086】

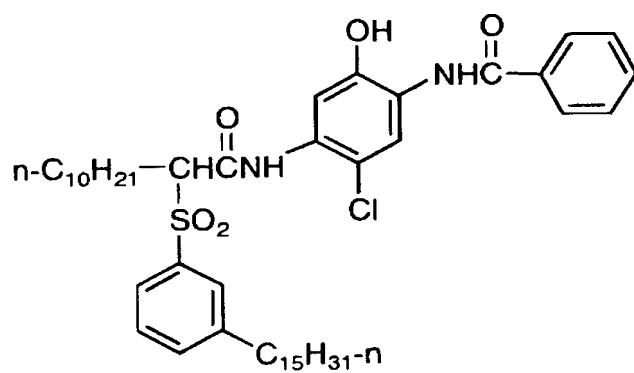
【化 2 3】



IC-12



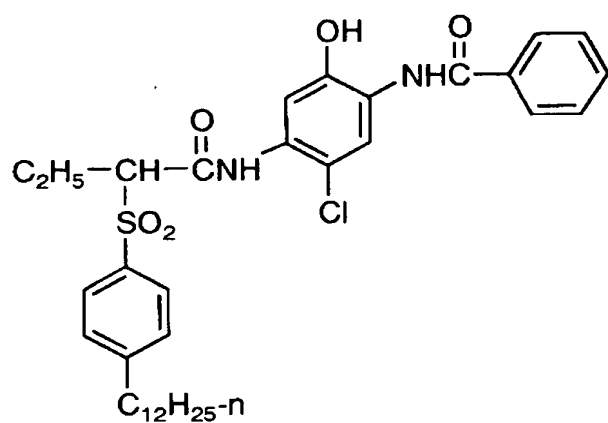
IC-13



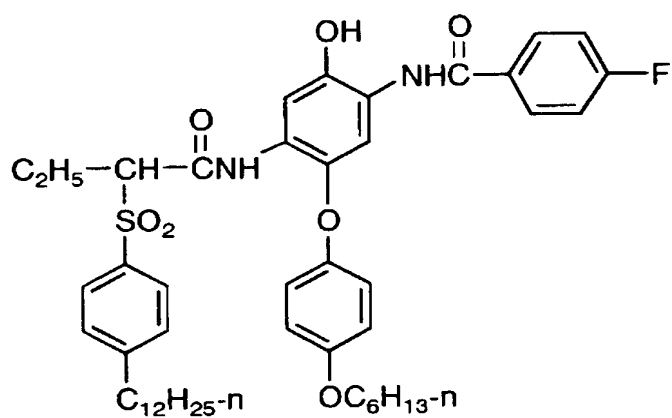
IC-14

【 0 0 8 7 】

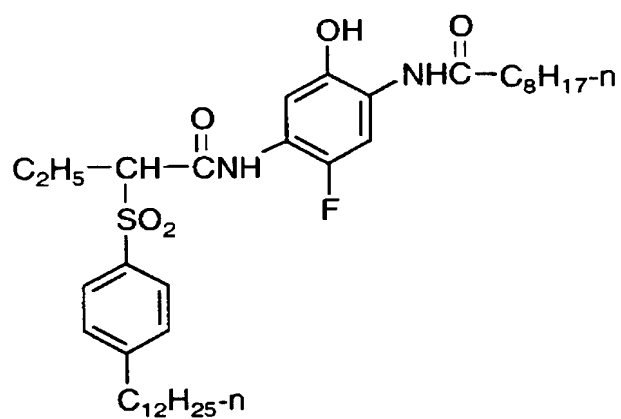
【化 2 4】



IC-15



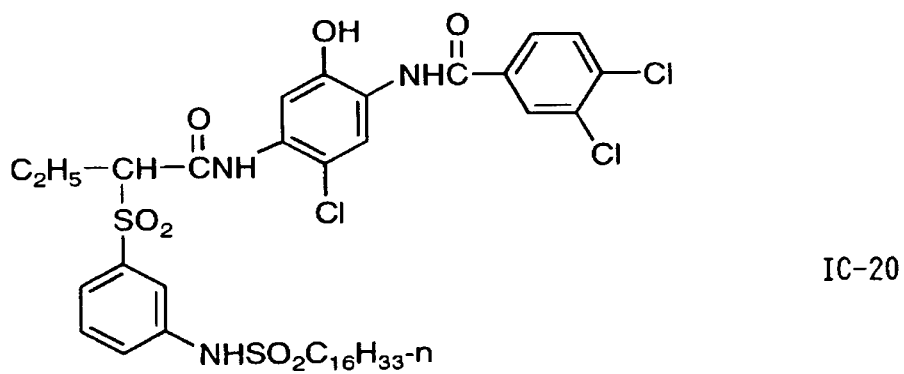
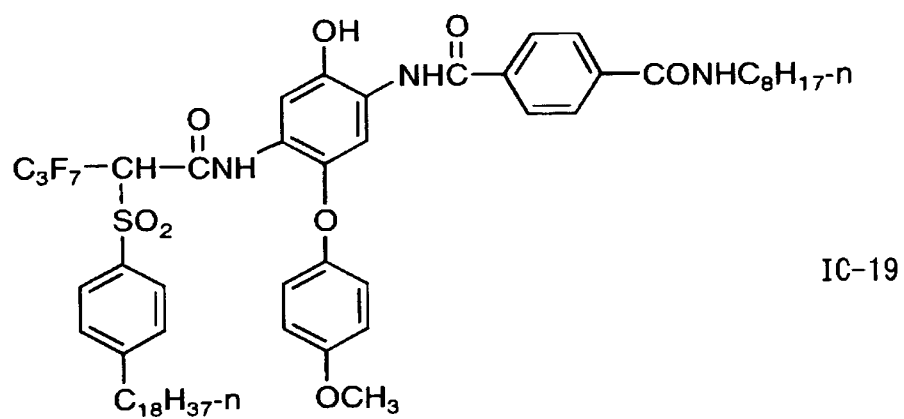
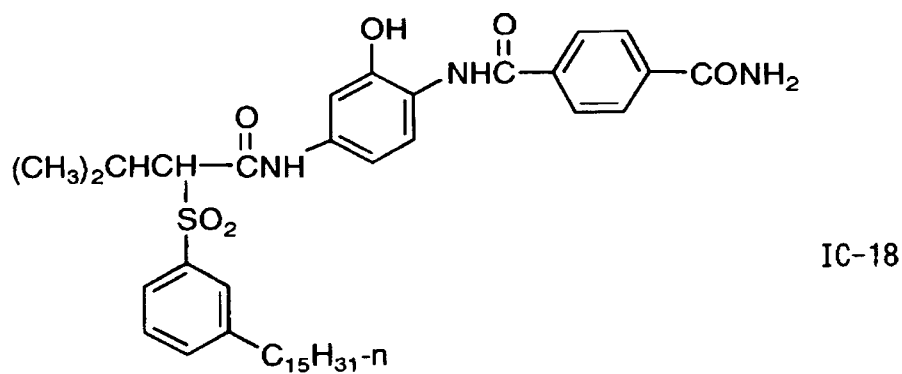
IC-16



IC-17

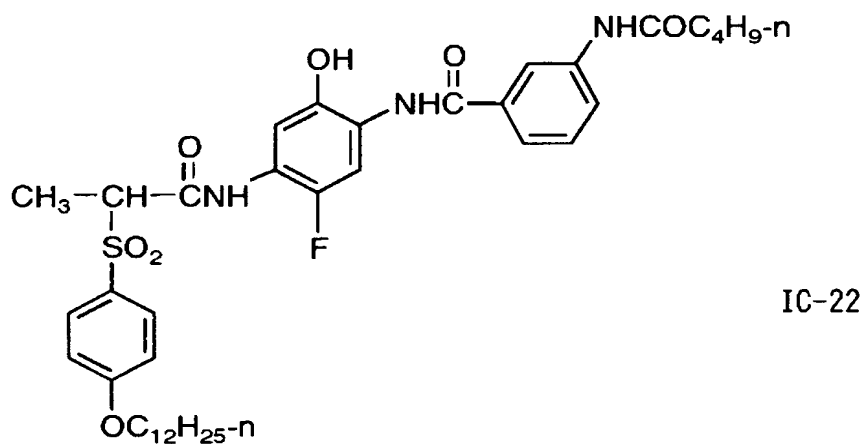
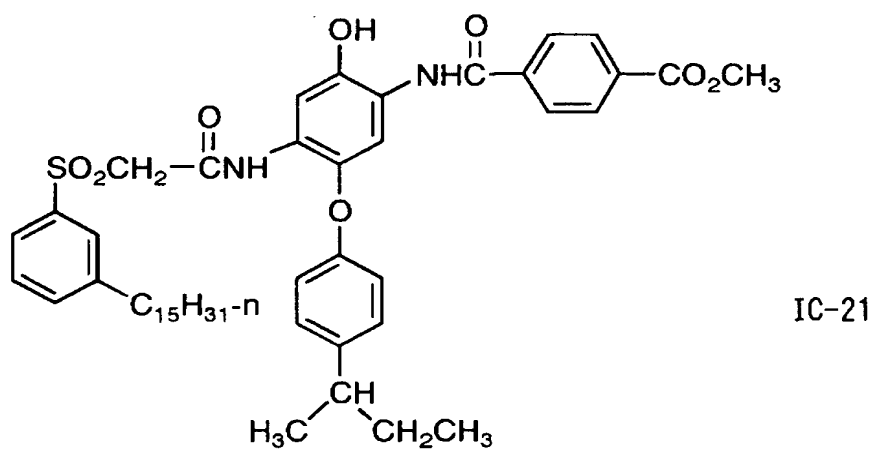
【0088】

【化 25】



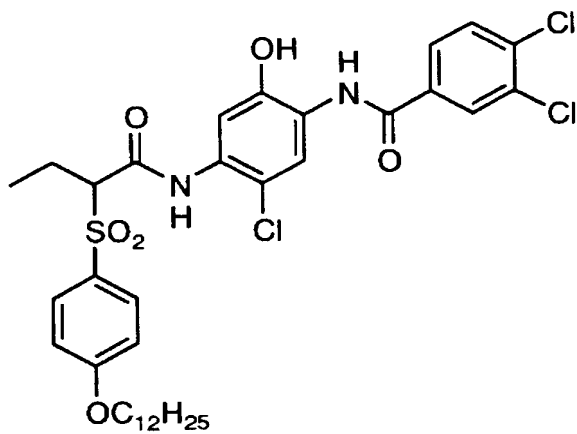
【0089】

【化 26】

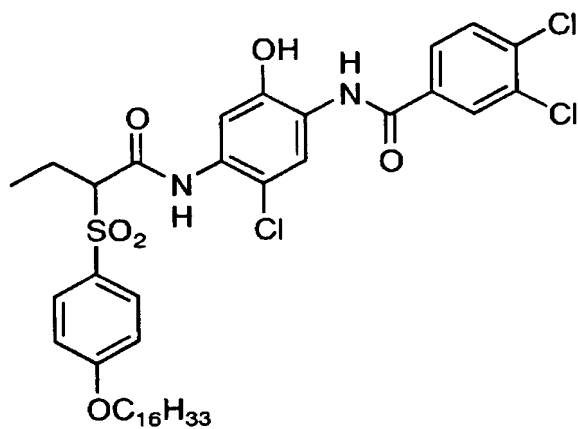


【0090】

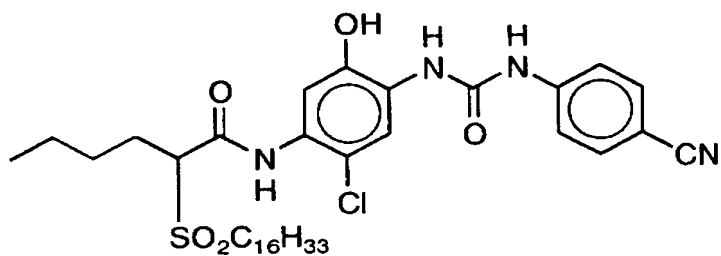
【化 27】



IC-23



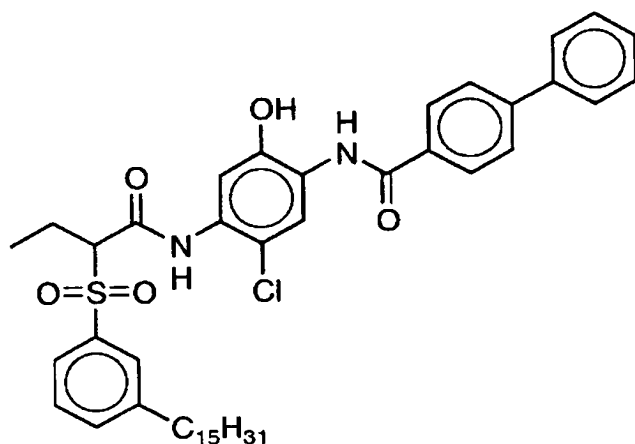
IC-24



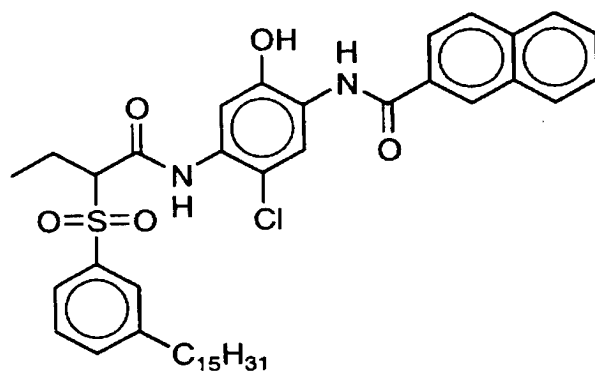
IC-25

【0091】

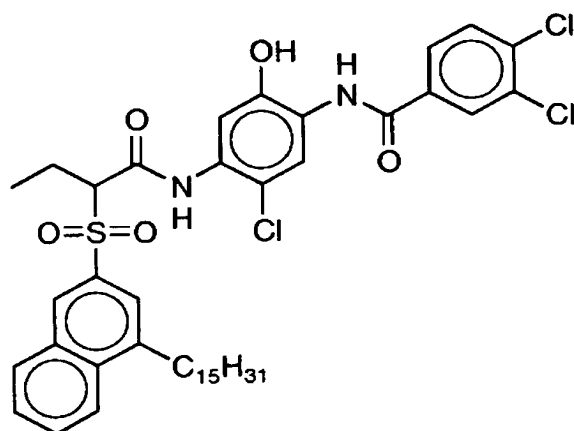
【化 28】



IC-26



IC-27



IC-28

【0092】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位

に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 6 5 2 4 6 号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 1 4 7 2 5 4 号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第 2 2 6, 8 4 9 A 号や同第 2 9 4, 7 8 5 A 号に記載されたような 6 位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平 8 - 1 2 2 9 8 4 号公報に記載の一般式 (M-I) で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該公報の段落番号 0 0 0 9 ~ 0 0 2 6 はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第 8 5 4 3 8 4 号、同第 8 8 4 6 4 0 号に記載の 3 位と 6 位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0 0 9 3】

また、本発明にか係る感光材料では、イエロー色素形成カプラー（本明細書において、単に「イエローカプラー」という場合がある）としては、必要に応じて以下の化合物を用いることができる。すなわち欧州特許 E P 0 4 4 7 9 6 9 A 1 号明細書に記載のアシル基に 3 ~ 5 員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 2 5 5 2 A 1 号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第 9 5 3 8 7 0 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 1 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 2 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 3 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 4 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 5 A 1 号等に記載のピロール-2 又は 3 - イルもしくはインドール-2 又は 3 - イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第 5, 1 1 8, 5 9 9 号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中では、アシル基が 1 - アルキルシクロプロパン-1 - カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0 0 9 4】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又

は不存在下で) ローダブルラテックスポリマー (例えば米国特許第 4, 203, 716 号) に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第 4, 857, 449 号明細書の第 7 欄～15 欄及び国際公開 WO 88/00723 号明細書の第 12 頁～30 頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0095】

つぎに、本発明の高カップラー利用率を具現したハロゲン化銀カラー写真感光材料 (以下、単に「感光材料」という場合がある) の上記カップラー以外の構成要素について説明する。

本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とシアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とをそれぞれ少なくとも一層有し、その他にさらに感光性のない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層有するのが好ましく、そのような親水性コロイド層としては、例えば、後述の親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層などが挙げられる。

【0096】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の粒子形状は、特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14 面体の結晶粒子 (これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)、8 面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面又は $\{111\}$ 面からなるアスペクト比 2 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体あるいは 14 面体粒子であることが更に好ましい。

【0097】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、塩化銀を含有しており、該塩化銀の

含有率は 9 0 モル % 以上であることが好ましく、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は 9 3 モル % 以上がより好ましく、9 5 モル % 以上が更に好ましい。

また、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀及び／又は沃化銀を含有していることが好ましい。臭化銀含有率としては、硬調で潜像安定性に優れることから、0. 1 ～ 7 モル % であることが好ましく、0. 5 ～ 5 モル % であることが更に好ましい。沃化銀含有率としては、高照度露光で高感度かつ硬調であることから 0. 0 2 ～ 1 モル % であることが好ましく、0. 0 5 ～ 0. 5 0 モル % が更に好ましく、0. 0 7 ～ 0. 4 0 モル % が最も好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、沃臭塩化銀乳剤であることが好ましく、上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀乳剤が更に好ましい。

【 0 0 9 8 】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び／又は沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5 モル % 以上であることが好ましく、1 0 ～ 8 0 モル % であることが更に好ましく、1 5 ～ 5 0 モル % であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0. 3 モル % 以上であることが好ましく、0. 5 ～ 8 モル % であることが更に好ましく、1 ～ 5 モル % であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、少なくともいずれか最低 1 個の含有相、好ましくはそれぞれ最低 1 個の含有相を有する必要がある。

【 0 0 9 9 】

本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが好ましい。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ

の相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点又は極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナー又はエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0 1 0 0】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の 3 % 以上 3 0 % 以下の銀量で構成されていることが好ましく、3 % 以上 1 5 % 以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0 1 0 1】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にある方が、粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0 1 0 2】

本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の 5 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 8 5 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の 7 0 % から 9 5 % の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 9 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0 1 0 3】

本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と塩化物塩溶液を別々に、又は臭化物塩あるいは沃化物塩と塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリ若しくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。あるいは米国特許第 5, 3 8 9, 5 0 8 号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0 1 0 4】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化銀乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側から行うのが好ましく、より好ましくは 7 0

%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側から行うのが好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0105】

本明細書において粒子の球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に含まれる全粒子の球相当径の変動係数は、20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0106】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に含まれる粒子の球相当径は、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、ハロゲン化銀粒子の球相当径の下限は、 $0.05\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ がより好ましい。球相当径 $0.6\mu\text{m}$ の粒子は、辺長約 $0.48\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.5\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.4\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.4\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.32\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。

【0107】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、イリジウムを含有することが好ましい。イリジウムは、イリジウム錯体を形成していることが好ましく、6個のリガンドを有しイリジウムを中心金属とする6配位錯体が、ハロゲン化銀結晶中に均一に取り込ませるために好ましい。本発明で用いられるイリジウムの一つの好ま

しい態様としては、C l、B r 又は I をリガンドとして有する I r を中心金属とする 6 配位錯体が好ましく、6 個全てのリガンドが C l、B r 又は I からなる I r を中心金属とする 6 配位錯体が更に好ましい。この場合、6 配位錯体中に C l、B r 又は I が混在していてもよい。C l、B r 又は I をリガンドとして有する I r を中心金属とする 6 配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0108】

6 個全てのリガンドが C l、B r 又は I からなる I r を中心金属とする 6 配位錯体の具体例としては、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ および $[\text{IrI}_6]^{3-}$ を挙げるが、これらに限定されない。

【0109】

本発明で用いられるイリジウムの他の好ましい態様としては、ハロゲン及びシアン以外のリガンドを少なくとも 1 個有する I r を中心金属とする 6 配位錯体が好ましく、 H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾール、チアジアゾール又は置換チアジアゾールをリガンドとして有する I r を中心金属とする 6 配位錯体が好ましく、少なくとも 1 個の H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドが C l、B r 又は I からなる I r を中心金属とする 6 配位錯体が更に好ましい。更に、1 個若しくは 2 個の 5-メチルチアゾール、2-クロロ-5-フルオロチアジアゾールまたは 2-ブロモ-5-フルオロチアジアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドが C l、B r 又は I からなる I r を中心金属とする 6 配位錯体が最も好ましい。

【0110】

少なくとも 1 個の H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドが C l、B r 又は I からなる I r を中心金属とする 6 配位錯体の具体例としては、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OH})\text{Br}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OCN})\text{Cl}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{thiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ および $[\text{Ir}(2\text{-bromo-5-fluorothiadiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$

-を挙げるが、これらに限定されない。

【0111】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、上記のイリジウム錯体以外に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等のCNリガンドを有するFe、Ru、ReまたはOsを中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、更にRu、ReまたはOsを中心金属とするペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体や、Cl、Br又はIをリガンドとして有するRhを中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。これらのリガンドは一部アクア化していてもよい。

【0112】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらの金属錯体は、種類によって最適量は異なるが、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-9} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。

【0113】

これらの金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0114】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号公報、特開平2-125245号公報、特開平3-188437号公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号明細書及び同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドがC l、B r又はI なるI rを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0115】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独若しくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0116】

金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0117】

有機配位子（有機化合物）を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えばビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート）オーレート（I）テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウム　ビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金（I）化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。

【0118】

また、米国特許第3、503、749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0119】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Reserch Disclosure, 37154）、ソリッド　ステートイオニクス（Solid State Ionics）第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt.Rend.Hebt.Seances Acad.Sci.Sect.B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【 0 1 2 0 】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、AuCh⁻を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。AuCh⁻を放出可能な分子とは、例えば、AuCh-Lで表される金化合物が挙げられる。ここで、LはAuChと結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、Ch-Lとともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩（ α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金 β -アセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖のAu(I)塩（金 β -アセチルセレノグルコース、金 β -アセチルセレノマンノース等）、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。これらの化合物の添加量は場合に依じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【 0 1 2 1 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、上記の金増感と他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【 0 1 2 2 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 3 9 頁～第 7 2 頁に記載のものが好ましく用いられる。更に EP 0 4 4 7 6 4 7 号に記載された 5 - アリールアミノ - 1, 2, 3, 4 - チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【 0 1 2 3 】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平 1 1

ー 1 0 9 5 7 6 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 1 1 - 3 2 7 0 9 4 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S 1）で表されるもので、段落番号 0 0 3 6 ~ 0 0 7 1 は本願の明細書に取り込むことができる。）
、特開平 1 1 - 1 4 3 0 1 1 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5 - ジヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸、2, 5 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ベンゼンジスルホン酸、3, 4 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5 - トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の第 4 欄の第 5 6 行 ~ 第 1 1 欄の第 2 2 行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平 1 1 - 1 0 2 0 4 5 号公報の一般式（I） ~ （III）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【 0 1 2 4 】

また、本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1 9 6 4 年) に記載されているものを挙げるることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 2 2 頁右上欄 ~ 第 3 8 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3 - 1 2 3 3 4 0 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【 0 1 2 5 】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0126】

本発明が適用される感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 EP 0337490 A 2 号明細書の第 27～76 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許 EP 0819977 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5-127324 号、同 5-127325 号、同 5-216185 号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0127】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーピングされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表に示す公報の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0128】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄48行目
カプラーの乳化分散 法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感光材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感光材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0129】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる公報に記載のものが好ましい。

例えば、特開平 5 - 3 3 3 5 0 1 号に記載の高分子量のレドックス化合物、W O 9 8 / 3 3 7 6 0 号、米国特許第 4 , 9 2 3 , 7 8 7 号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平 5 - 2 4 9 6 3 7 号、特開平 1 0 - 2 8 2 6 1 5 号及び独国特許第 1 9 6 2 9 1 4 2 A 1 号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液の p H を上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第 1 9 6 1 8 7 8 6 A 1 号、欧州特許第 8 3 9 6 2 3 A 1 号、欧州特許第 8 4 2 9 7 5 A 1 号、独国特許 1 9 8 0 6 8 4 6 A 1 号及び仏国特許第 2 7 6 0 4 6 0 A 1 号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【 0 1 3 0 】

本発明においては紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の公報に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。

例えば、特開昭 4 6 - 3 3 3 5 号、同 5 5 - 1 5 2 7 7 6 号、特開平 5 - 1 9 7 0 7 4 号、同 5 - 2 3 2 6 3 0 号、同 5 - 3 0 7 2 3 2 号、同 6 - 2 1 1 8 1 3 号、同 8 - 5 3 4 2 7 号、同 8 - 2 3 4 3 6 4 号、同 8 - 2 3 9 3 6 8 号、同 9 - 3 1 0 6 7 号、同 1 0 - 1 1 5 8 9 8 号、同 1 0 - 1 4 7 5 7 7 号、同 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号、独国特許第 1 9 7 3 9 7 9 7 A 号、欧州特許第 7 1 1 8 0 4 A 号及び特表平 8 - 5 0 1 2 9 1 号等に記載されている化合物を使用できる。

【 0 1 3 1 】

本発明に係わる感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは 5 p p m 以下、更に好ましくは 3 p p m 以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは 2 0 m g / m² 以下、更に好ましくは 1 0 m g / m² 以下、最も好ましくは 5 m g / m² 以下である。

【0132】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

【0133】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0134】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられる支持体としては、反射型支持体及び透明支持体等が挙げられるが、好ましくは反射型支持体のハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、特に好ましくはカラー印画紙である。

【0135】

本発明において好ましく用いられる反射支持体について詳細に説明する。本発明の反射支持体は該反射支持体の感光層塗設側の耐水性樹脂被覆層中に白色顔料が含有されていることが好ましい。耐水性樹脂に混合分散する白色顔料としては、二酸化チタン、硫酸バリウム、リトポン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化珪素、三酸化アンチモン、燐酸チタニウム、酸化亜鉛、鉛白、酸化ジルコニウム等の無機顔料やポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体等の有機微粉末等を挙げることができる。これらの顔料の中でも、二酸化チタン

の使用が特に効果的である。二酸化チタンは、ルチル型およびアナターゼ型のいずれでも良いが、白色度を優先する場合アナターゼ型を、また鮮鋭度を優先する場合はルチル型が好ましい。白色度と鮮鋭度両方を考慮してアナターゼ型とルチル型をブレンドして用いても良い。更に耐水性樹脂層が多層から成る場合、ある層にはアナターゼ型を、又、他の層にはルチル型を使用する方法も好ましい。またこれらの二酸化チタンは、サルフェート法、クロライド法のいずれの方法で製造されたものであってもよい。

【0136】

本発明で使用する反射支持体の耐水性樹脂とは、吸水率（質量%）が0.5以下、好ましくは0.1以下の樹脂で、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン系重合体等のポリオレフィン、ビニールポリマーやそのコポリマー（ポリスチレン、ポリアクリレートやそのコポリマー）やポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート等）やそのコポリマーである。特に好ましくはポリエチレンとポリエステルである。ポリエチレンは高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン及びこれらポリエチレンのブレンドを用いることができる。

【0137】

前記ポリエステルとしては、ジカルボン酸とジオールから縮合重合によって合成されたポリエステルが好ましく、また好ましいジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。好ましいジオールとしては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物（2,2-ビス（4-（2-ヒドロキシエチルオキシ）フェニル）プロパン）、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらジカルボン酸の単独あるいは混合物と、ジオールの単独あるいは混合物とを縮合重合して得られる種々のポリエステルを使用することができる。中でもジカルボン酸の少なくとも一種はテレフタル酸であることが好ましい。

【0138】

上記耐水性樹脂と白色顔料との混合比率としては、質量比で98/2～30/70（耐水性樹脂/白色顔料）、好ましくは95/5～50/50、特に好ましくは90/10～60/40である。これらの耐水性樹脂層は2～200 μm の厚みで基体上に被覆するのが好ましく、更に好ましくは5～80 μm である。基体の感光層塗布面側でない面に被覆する樹脂または樹脂組成物の厚みとしては、5～100 μm が好ましく、より好ましくは10～50 μm である。

【0139】

本発明使用の反射支持体においては、感光層塗設側の耐水性樹脂被覆層が白色顔料の含有率の異なる2層以上の耐水性樹脂被覆層からなる反射支持体であることがコスト、支持体の製造適性等の観点からより好ましい場合もある。この場合白色顔料の含有率が異なる耐水性樹脂被覆層のうち、基体に最も近い耐水性樹脂被覆層の白色顔料の含有率が、この層よりも上層にある少なくとも1つの耐水性樹脂被覆層における白色顔料の含有率よりも低いことが好ましい。

【0140】

多層耐水性樹脂層における各層の白色顔料の含有率としては、0質量%～70質量%、好ましくは0質量%～50質量%、より好ましくは0質量%～40質量%である。またこの多層耐水性樹脂層のうち最も白色顔料の含有率が高い層の含有率としては、9質量%～70質量%、好ましくは15質量%～50質量%、更に好ましくは20質量%～40質量%である。

【0141】

又、前記耐水性樹脂層には、ブルーイング剤を含有させて本発明の白地の範囲内に調節することができる。ブルーイング剤としては、一般に知られる群青、コバルトブルー、酸化リン酸コバルト、キナクリドン系顔料等とその混合物が用いられる。ブルーイング剤の粒子径に特に限定はないが、市販のブルーイング剤の粒径は通常0.3 μm ～10 μm 程度であり、この範囲の粒径であれば特に使用上支障がない。本発明で使用する反射支持体の耐水性樹脂層が多層構成である場合、耐水性樹脂層におけるブルーイング剤の含有量は、最上層の耐水性樹脂層中の含有率を、下層の含有率以上にするのが好ましい。好ましいブルーイング剤の含有量は、最上層に0.2質量%～0.5質量%、またその下側の層には0～0

． 4 5 質量％である。

【 0 1 4 2 】

本発明の反射支持体に使用される基体は、天然パルプを主原料とする天然パルプ紙、天然パルプと合成繊維とから成る混抄紙、合成繊維を主成分とする合成繊維紙、ポリスチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂フィルムを擬紙化した、所謂合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィンフィルム、等のプラスチックフィルムの何れでもよいが、写真用耐水性樹脂被覆の基体としては天然パルプ紙（以下単に原紙と称する）が特に好ましく有利に用いられる。必要に応じ、染料や蛍光染料を添加して白地を本発明の範囲に調節することもできる。

【 0 1 4 3 】

本発明に使用される支持体の原紙の厚さは、特に限定されるものではないが、坪量としては、 $50\text{ g/m}^2 \sim 250\text{ g/m}^2$ が、厚みとしては、 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【 0 1 4 4 】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0\text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70\text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さとしては、 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比としては、 $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0 1 4 5】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ であることが好ましい。

本発明の反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平 10-333277 号、同 10-333278 号、同 11-52513 号、同 11-65024 号の各公報、EP 0880065 号、及び EP 0880066 号の各明細書に記載されている例が挙げられる。

【0 1 4 6】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されているが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量%である。

【0 1 4 7】

つぎに、本発明の感光材料を用いてシートフォーマットで迅速搬送しつつ走査露光と現像処理を行う本発明の画像形成方法の工程について説明する。

画像形成工程は、感光材料をシート状に裁断する工程と、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、構成される。露光工程は、裁断工程の前でも後でもよく、また、露光しながら裁断してもよい。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線

管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか 1 種、あるいは 2 種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0 1 4 8】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0 1 4 9】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（S H G）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（S H G）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0 1 5 0】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光

学結晶を組合わせて得られる S H G 光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の 3 つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露における露光時間は、画素密度を 4 0 0 d p i とした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0 1 5 1】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、前記表 1 の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせて用いることができる。現像システムの例としては、特開平 1 0 - 3 3 3 2 5 3 号に記載の自動プリント並びに現像システム、特開 2 0 0 0 - 1 0 2 0 6 号に記載の感光材料搬送装置、特開平 1 1 - 2 1 5 3 1 2 号に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平 1 1 - 8 8 6 1 9 号並びに特開平 1 0 - 2 0 2 9 5 0 号に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平 1 0 - 2 1 0 2 0 6 号に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平 1 0 - 1 5 9 1 8 7 号に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0 1 5 2】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した公報にも詳しく記載されている。

【0 1 5 3】

本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第 4, 8 8 0, 7 2 6 号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

本発明においては、欧州特許 E P 0 7 8 9 2 7 0 A 1 や同 E P 0 7 8 9 4 8 0 A 1 号に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0 1 5 4】

つぎにカラー現像処理工程について説明する。

本発明の感光材料及び画像形成方法に適用されるカラー現像処理は、カラー現

像工程、脱銀工程、水洗又は安定浴工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。

【0 1 5 5】

ここで、カラー現像時間（即ちカラー現像工程を行う時間）は4 5秒以下が好ましく、より好ましくは3 0秒以下、さらに好ましくは2 8秒以下、特に好ましくは2 5秒以下6秒以上、最も好ましくは2 0秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間（即ち漂白定着工程を行う時間）は好ましくは4 5秒以下が好ましく、より好ましくは3 0秒以下、さらに好ましくは2 5秒以下6秒以上、特に好ましくは2 0秒以下6秒以上である。また、リンス（水洗又は安定化）時間（即ちリンス工程を行う時間）は、9 0秒以下が好ましく、より好ましくは3 0秒以下、さらに好ましくは3 0秒以下6秒以上である。

【0 1 5 6】

なお、カラー現像時間とは、感光材料がカラー現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料がカラー現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料がカラー現像液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計をカラー現像時間をいう。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、リンス（水洗又は安定化）時間とは、感光材料がリンス液（水洗又は安定化液）中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0 1 5 7】

カラー現像工程、漂白定着工程、リンス工程の処理液温度は、一般には3 0～4 0℃であるが、迅速処理では、3 8～6 0℃が好ましく、より好ましくは4 0～5 0℃である。

【0 1 5 8】

また、リンス液量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、リンス液（水洗水）温度、リンス液（水洗タンク）の数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式におけるリンス液タンク（水洗タンク）数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

通常多段向流方式における段数は3～15が好ましく、特に3～10が好ましい。

【0159】

多段向流方式によれば、リンス液量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、後述する防菌防黴剤を含有するリンス液が好ましい。

【0160】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の持込み量を減じる観点から現像処理（リンス工程）を行った後すぐにスクイズローラや布などで水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0161】

前記した処理工程に使用される処理組成物の構成成分及びそれらから調製される処理液について説明する。構成成分については、特別な場合を除いて、処理組成物（処理剤）、それから調製される処理液を区別することなく、まとめて記述

し、構成成分濃度については、原則として調製した処理液中の濃度を記すこととする。

【 0 1 6 2 】

なお、処理組成物は、使用に際して定められた比率で水などの溶媒と混合されて母液（タンク液）又は補充液が調製されるが、本明細書においては、タンク液と補充液とを区別する格別の意味がない限り、両者を併せて使用液と表現している。

【 0 1 6 3 】

カラー現像処理組成物及びカラー現像液は、カラー現像主薬を含有する。

カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬、とくに p-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【 0 1 6 4 】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン
- 3) 4-アミノ-N-(β -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル) アニリン
- 5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル) アニリン
- 6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル) アニリン
- 7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン
- 8) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル) アニリン
- 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-(β -ヒドロキシエチル) アニリン
- 10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メトキシエチル) アニリン
- 11) 4-アミノ-3-メチル-N-(β -エトキシエチル)-N-エチルア

ニリン

12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル-アニリン

13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン

15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン

16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン

17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジんカルボキサミド

【0165】

上記 p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物 5), 6), 7), 8) 及び 12) であり、その中でも化合物 5) と 8) が好ましい。また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。

処理剤中の芳香族第 1 級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液 1 L 当たり 2 ミリモル～200 ミリモル、好ましくは 6 ミリモル～100 ミリモル、より好ましくは 10 ミリモル～40 ミリモルとなるように加えられる。

【0166】

カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、過剰の場合にはカラー現像の過程で写真的性能に好ましくない影響をあたえることもある。

また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）を含んでいると、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン

自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

【0 1 6 7】

カラー現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかにも、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤とは、感光材料の処理液へ含ませることで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指している。即ち、カラー現像主薬の空気酸化などを防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、前記のヒドロキシルアミン誘導体をはじめ、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

【0 1 6 8】

その他保恒剤として、特開昭57-44148号及び同57-53749号公報に記載の各種金属類、特開昭59-180588号公報に記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号公報に記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号公報に記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号明細書等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に、例えばトリエタノールアミンやトリイソプロパノールアミンのようなアルカノールアミン類、ジスルホエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンのような置換又は無置換のジアルキルヒドロキシルアミン、あるいは芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加してもよい。

【0 1 6 9】

前記の有機保恒剤のなかでもヒドロキシルアミン誘導体の詳細については、特開平1-97953号、同1-186939号、同1-186940号、同1-187557号公報などに記載されている。とりわけ、ヒドロキシルアミン誘導体とアミン類をともに添加するこ

とも、カラー現像液の安定性の向上、連続処理時の安定性向上の点で効果的なこともある。

前記のアミン類としては、特開昭63-239447号公報に記載されたような環状アミン類や特開昭63-128340号公報に記載されたようなアミン類やその他特開平1-186939号や同1-187557号公報に記載されたようなアミン類が挙げられる。処理剤中の補恒剤の含有量は、補恒剤の種類によって異なるが、一般に使用液中の濃度が現像液 1 L 当たり 1 ミリモル～2 0 0 ミリモル、好ましくは 1 0 ミリモル～1 0 0 ミリモルとなるように加えられる。

【0 1 7 0】

カラー現像剤には、例えばカラーペーパー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/L 含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

【0 1 7 1】

臭素イオンに関しては、カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/L 程度、また、プリント材料の処理では、 1.0×10^{-3} モル/L 以下であることが好ましい。しかし、カラー現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多いが、添加する場合には臭素イオン濃度が上記範囲になるように必要に応じて処理剤中に臭素イオンを加えることもある。

対象とする感光材料が、カラーネガフィルムやカラーリバーサルフィルムなどのヨウ臭化銀乳剤から得られるものである場合には、ヨウ素イオンに関しても同じ状況であるが、通常は感光材料からヨウ素イオンが放出されて現像液 1 L 当たり 0.5 ～ 1 0 m g 程度のヨウ素イオン濃度となるので、補充用処理剤の中には含まない場合が普通である。

【0 1 7 2】

ハライドを現像剤や現像補充剤中の添加成分として用いる場合は、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチ

ウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化マンガン及び塩化カルシウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム及び塩化カリウムが用いられる。

臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン、臭化ニッケル、臭化セリウム及び臭化タリウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム及び臭化ナトリウムが用いられる。

ヨウ素イオンの供給物質として、沃化ナトリウム及び沃化カリウムが用いられる。

【0173】

本発明においては、現像液のpHが9.0～13.5、補充液のpHが9.0～13.5になるように添加されることが好ましく、したがって現像剤及び補充剤には、そのpH値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができる。

【0174】

処理液を調製したときに、上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

【0175】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸

ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

緩衝剤は、反応・消費される成分ではないので、その濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1 Lあたり0.01～2モル、好ましくは0.1～0.5モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0176】

カラー現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサングジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、 β -アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1 L当り0.1 g～10 g程度になるように添加する。

【0177】

本発明に係るカラー現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826

号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号公報に表わされる p-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号公報等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等の各公報又は明細書に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて添加することができる。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1Lあたり0.001~0.2モル、好ましくは0.01~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0178】

本発明にかかわるカラー現像剤には、必要に応じて、前記ハロゲンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

又、カラー現像剤には必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1Lあたり0.0001~0.2モル、好ましくは0.001~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0179】

本発明において、必要に応じて、蛍光増白剤を使用することができる。蛍光増白剤としては、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物が好ま

しい。ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のニアミノスチルベン系増白剤を用いることができる。公知のビス（トリアジニルアミノ）スチルベンスルホン酸化合物としては、例えば、特開平 6-329936 号、同 7-140625 号、同 10-140849 号などの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物としては、例えば、「染色ノート」第 9 版（色染社）、165～168 頁に記載されており、その中に記載されている化合物の中でも、Blankophor BSU liq. 及び Hakkol BRK が好ましい。

【0180】

漂白剤としては、アミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩に加えてそのほかの公知の漂白剤も用いることができる。併用できる漂白剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の鉄（III）錯塩、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。

【0181】

好ましいアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は、以下に例示されるアミノポリカルボン酸の鉄（III）錯塩である。すなわち、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸（SS 体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS 体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、 β -アラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄（III）錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの鉄（III）錯塩は錯塩の形で使用してもよいし、第 2 鉄塩、例えば硫酸第 2 鉄、塩化第 2 鉄、硝酸第 2 鉄、硫酸第 2 鉄アンモニウム、燐酸第 2 鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で鉄（III）錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤は鉄（III）錯塩を形成する以上に過剰に用いられる。

【0 1 8 2】

漂白剤パート中の漂白剤の濃度は、処理組成物から調製した処理液の漂白剤濃度が 0. 0 1 ~ 1. 0 モル/L、好ましくは 0. 0 3 ~ 0. 8 0 モル/L、更に好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 7 0 モル/L、更に好ましくは 0. 0 7 ~ 0. 5 0 モル/L となるように定められる。

【0 1 8 3】

漂白剤パートには、種々の公知の有機酸（例えば酢酸、乳酸、グリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸、クエン酸、酒石酸、グルタル酸、乳酸など）、有機塩基（例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど）あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平 9-2 1 1 8 1 9 号公報に記載の一般式 (A-a) で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式 (B-b) で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が 1 L 当たり 0. 0 0 5 ~ 3. 0 モルが好ましく、さらに好ましくは 0. 0 5 ~ 1. 5 モルとなるように定められる。

【0 1 8 4】

漂白剤パートと組み合わせて漂白定着液処理組成物を構成する定着剤パートは、定着剤として、公知の定着薬品、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤から選択される 1 種あるいは 2 種以上を混合して含有させることができる。また、特開昭 55-155354 号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。定着剤パートの定着薬品の濃度は、漂白定着液を調製したときにその調合液 1 L あたり 0. 1 ~ 3 モルとなるように設計されるのが好ましく、更に好ましくは 0. 2 ~ 2. 0 モルの範囲に設計される。

【0 1 8 5】

定着剤パートには、保恒剤として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫

酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02~1.0 モル/L（調製した処理液の濃度として）含有させることが好ましい。

【0186】

保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物、あるいはカルボニル化合物等を添加しても良い。

【0187】

以下は、漂白剤パートと定着剤パートを混合し、必要があれば若干の水も加えて調製した漂白定着液について述べるが、漂白剤パートと定着剤パートのいずれのパートに含有させておいてもよい漂白定着液構成成分もこの項に含めて説明する。

【0188】

漂白定着液処理組成物の溶解時pH領域は、3~8が好ましく、更には4~8が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。

pHを調整するためには、必要に応じて定着剤パート側にアルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

【0189】

また、漂白定着液処理組成物のいずれか又は両方のパートには、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン等を含有させることができる。

【0190】

本発明の漂白定着液処理組成物の構成によって、漂白定着液の補充量は顕著に低補充化することが可能で、感光材料 1 m^2 あたり $20\sim 50\text{ ml}$ が好ましく、更に好ましくは $25\text{ ml}\sim 45\text{ ml}$ であり、最も好ましくは $25\sim 40\text{ ml}$ である。漂白定着液の補充量は、漂白剤パートと定着剤パートに分割するのが好ましく、この場合、漂白定着液の補充量は、上記漂白剤パートと定着剤パートの補充量の総量を指すものである。また、リンス液（水洗水及び／又は安定化液）の補充量はリンス液全体で $50\text{ ml}\sim 200\text{ ml}$ であることが好ましい。

【0191】

定着又は漂白定着を終了したのち水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって処理剤の効用は大きくはないが、必要があれば処理剤を製造することができる。安定浴処理剤には、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0192】

また、残存するマゼンタカップラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ピルビンアルデヒドなどのアルセヒド類、米国特許第4786583号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平2-153348号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第4921779号に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、押収特許公開公報第504609号、同519190号などに記載のアゾリルメチルアミン類などを添加してもよい。更に、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることもできる。

以上で本発明の表はK定着液濃厚処理組成物を用いる現像処理方法について説

明したので、次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

【0 1 9 3】

本発明にかかわる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。

本発明において、自動現像機の搬送の線速度が 1 0 0 mm/秒以下であることが好ましい。より好ましくは 2 7 . 8 mm/秒～8 0 mm/秒、特に好ましくは 2 7 . 8 mm/秒～5 0 mm/秒である。

【0 1 9 4】

カラーペーパー用自動現像機の搬送は、カラーペーパーを最終サイズにカットしてから現像処理を行なう方式（シート型搬送方式）と、長巻で現像処理し、処理後に最終サイズにカットする方式（シネ型搬送方式）とがある。シネ型搬送方式は画像間に 2 mm 程度の感光材料の無駄がでるため、シート型搬送方式が好ましい。

【0 1 9 5】

本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（ cm^2 ）を槽中の液体槽（ cm^3 ）で割った値を開口率とすると、開口率は 0 . 0 1（ cm^{-1} ）以下が好ましく、0 . 0 0 5 以下がより好ましく、特に 0 . 0 0 1 以下が最も好ましい。

【0 1 9 6】

また、空気と接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ固体または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。

具体的には、プラスチック製の浮きなどを液面に浮かべる方法や、処理液と混ざらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状飽和炭化水素などが好ましい。

【0 1 9 7】

本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液間を感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは 1 0 秒以下、より好ましくは 7 秒以下、更に好ましくは 5 秒以下である。

また、クロスオーバー時間を短縮し、かつ処理液の混入を防止するために、混入防止板を取り付けたクロスオーバーラックの構造が好ましい。

【0 1 9 8】

クロスオーバー時間を全くなす方法として、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号記載のブレードによる液中搬送構造を用いることが特に好ましい。この方法では、処理槽間にブレードを設け、液漏れを防止し、感光材料は通過させることで、クロスオーバー時間をゼロにできる。

このブレードによる液中搬送構造に、特願 2 0 0 1 - 1 4 7 8 1 4 号記載の液循環方向を下方向に流す液循環構造、循環系に多孔材質プリーツ状フィルターを設置することが特に好ましい。

【0 1 9 9】

本発明にかかわる各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白定着液において好ましい。

このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平 1 - 2 5 4 9 5 9 号や同 1 - 2 5 4 9 6 0 号公報記載の漂白定着槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白定着槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白定着槽に水を補充する方法や液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想して加えるもので、日本発明協会公開技報 9 4 - 4 9 9 2 5 号 1 頁右欄 2 6 行目～同 3 頁左欄 2 8 行目に記載されているように自動現像機の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

【0 2 0 0】

また、蒸発量を減少させる工夫も必要であり、開口面積を少なくしたり、排気ファンの風量を調節することが要求される。例えば、カラー現像液の好ましい開口率は前記した通りであるが、他の処理液においても同様に開口面積を低下させることが好ましい。

蒸発量を減少させる手段として、特開平 6 - 1 1 0 1 7 1 号記載の「処理槽の上部空間の湿度を 8 0 % R H 以上に保持する」ことが特に好ましく、上記公報の図 1、2 記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の結露防止のために排気ファンが通常取付けられているが、好ましい排気量としては毎分 $0.1\text{ m}^3 \sim 1\text{ m}^3$ であり、特に好ましくは、 $0.2\text{ m}^3 \sim 0.4\text{ m}^3$ である。

【0 2 0 1】

感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、セラミック温風ヒーターを用いるのが好ましく、供給風量としては毎分 $4\text{ m}^3 \sim 20\text{ m}^3$ が好ましく、特に $6\text{ m}^3 \sim 10\text{ m}^3$ が好ましい。

セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。乾燥温度は、処理される感光材料の含水量によって調整することが好ましく、A P S フォーマット及び 3 5 mm 幅のフィルムでは $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 、ブローニーフィルムでは $55 \sim 65^\circ\text{C}$ が最適である。乾燥時間は 5 秒 \sim 2 分が好ましく、特に 5 秒 \sim 6 0 秒がより好ましい。

処理液の補充に際しては補充ポンプが用いられるが、ベローズ式の補充ポンプが好ましい。また、補充精度を向上させる方法としては、ポンプ停止時の逆流を防止するため、補充ノズルへの送液チューブの径を細くしておくことが有効である。好ましい内径としては 1 \sim 8 mm、特に好ましい内径として 2 \sim 5 mm である。

【0 2 0 2】

自動現像機には種々の部品材料が用いられるが、好ましい材料を以下に記載する。

処理槽及び温調槽等のタンク材質は、変性 P P O（変性ポリフェニレンオキサイド）、変性 P P E（変性ポリフェニレンエーテル）樹脂が好ましい。変性 P P O は、日本ジーイープラスチック社製「ノリル」、変性 P P E は、旭化成工業製「ザイロン」、三菱瓦斯化学製「ユピエース」等が挙げられる。また、これらの材質は、処理ラック、クロスオーバー等の処理液に接触する可能性のある

部位に適している。

【 0 2 0 3 】

処理部のローラー材質は、P V C（ポリ塩化ビニル）やP P（ポリプロピレン）、P E（ポリエチレン）、T P X（ポリメチルペンテン）等の樹脂が適している。また、これらの材質は、その他の処理液接触部にも使用することが可能である。尚、P E樹脂はブロー形成による補充タンクの材質にも好ましい。

処理部、ギヤ、スプロケット、軸受などの材質には、P A（ポリアミド）、P B T（ポリブチレンテレフタレート）、U H M P E（超高分子量ポリエチレン）、P P S（ポリフェニレンサルファイド）、L C P（全芳香族ポリエステル樹脂、液晶ポリマー）等の樹脂が適している。

P A樹脂は、6 6 ナイロンや1 2 ナイロン、6 ナイロン等のポリアミド樹脂で、ガラス繊維や炭素繊維等を含有したものは、処理液による膨潤に対して強く、使用可能である。

【 0 2 0 4 】

またM C ナイロンの様な高分子量品やコンプレッション形成品は、繊維強化なしでも使用することが可能である。U H M P E樹脂は、未強化品が適しており、三井石油化学（株）製「リ्यूブマ」、 「ハイゼックス・ミリオン」作新工業（株）「ニューライト」、旭化成工業（株）「サンファイン」等が適している。分子量は、好ましくは1 0 0 万以上、より好ましくは1 0 0 万～5 0 0 万である。

P P S樹脂は、ガラス繊維や炭素繊維強化のものが好ましい。L C P樹脂は、I C I ジャパン（株）「ビクトレックス」、住友化学（株）「エコノール」、日本石油（株）「ザイダー」、ポリプラスチック（株）「ベクトラ」などが含まれる。

特に搬送ベルトの材質としては、特願平 2 - 2 7 6 8 8 6 号記載の超高強力ポリエチレン繊維やポリフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

スクイズローラー等の軟質材料としては、発泡塩化ビニル樹脂や発泡シリコン樹脂、発泡ウレタン樹脂が適している。発泡ウレタン樹脂としては東洋ポリマー（株）製「ルビセル」が挙げられる。

配管の継手やアジテーションジェットパイプの継手、シール材などのゴム材質としては、EPDMゴム、シリコンゴム、バイトンゴムなどが好ましい。

【0205】

また、直接処理槽に薬剤を添加するとともに、希釈率に見合った水を処理槽に加えることも好ましい。また、補充タンク内で自動調製装置を用いて自動的に溶解・希釈して補充液として用いることも好ましい。

【0206】

【実施例】

実施例 1

感光材料試料の作製

<試料 100>

(青感層乳剤 A の調製)

5.7 質量%の脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水 1.06 リットルに NaCl の 10% 溶液を 46.3 ml 加え、さらに H_2SO_4 (1N) を 46.4 ml 添加し、さらに (X) で示される化合物を 0.012 g 添加した後に 60℃ に液温度を調整したところで、高速攪拌を行いながら、直ちに硝酸銀 0.1 モルと NaCl 0.1 モルを 10 分間かけて反応容器中に添加した。引き続き、1.5 モルの硝酸銀と NaCl 溶液を 60 分間かけて初期添加速度に対し最終添加速度が、4 倍になるように流量加速法で添加した。次に、0.2 モル%の硝酸銀と NaCl 溶液を一定添加速度で、6 分間かけて添加した。このとき、NaCl 溶液には、 $\text{K}_3\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ を全銀量に対して 5×10^{-7} モルになる量添加して、アコ化イリジウムを粒子中にドーブした。

さらに 0.2 モルの硝酸銀と 0.18 モルの NaCl 並びに 0.02 モルの KBr 溶液を 6 分間かけて添加した。このときハロゲン水溶液中に、全銀量に対して 0.5×10^{-5} モルに相当する $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ と $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を各々溶解してハロゲン化銀粒子に添加した。

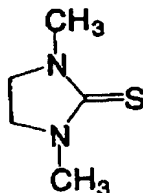
また、この最終段の粒子成長中に、全銀量に対し、0.001 モルに相当する KI 水溶液を反応容器中に 1 分間かけて添加した。添加開始の位置は、全粒子形成の 93% が終了した時点から開始した。

その後 40℃にて化合物 (Y) の沈降剤を加え、pH を 3.5 付近に調整して脱塩、水洗を行った。

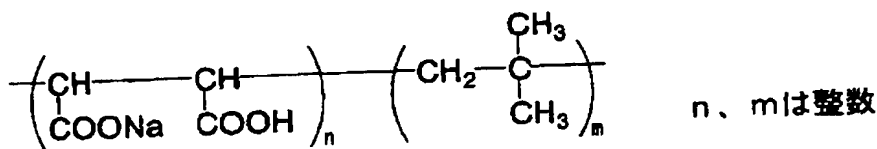
【0207】

【化29】

化合物 X



化合物 Y



【0208】

脱塩水洗後の乳剤に、脱イオンゼラチンと NaCl 水溶液、並びに NaOH 水溶液を加え、50℃に昇温して pAg 7.6、pH 5.6 に調整した。

このようにして、塩化銀 98.9 モル% 臭化銀 1 モル% 沃化銀 0.1 モル% のハロゲン組成からなる、平均辺長 0.70 μm、辺長の変動係数 8% のハロゲン化銀立方体粒子を含むゼラチンを得た。

【0209】

上記乳剤粒子を 60℃に維持して、分光増感色素-1 および 2 をそれぞれ 2.5×10^{-4} モル/Ag モルと 2.0×10^{-4} モル/Ag モル添加した。さらに、チオスルホン酸化合物-1 を 1×10^{-5} モル/Ag モル添加し、平均粒子径 0.05 μm の臭化銀 90 モル% 塩化銀 10 モル% で六塩化イリジウムをドーブした微粒子乳剤を添加して、10 分間熟成した。さらに平均粒子径 0.05 μm の臭化銀 40 モル% 塩化銀 60 モル% の微粒子を添加し 10 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、1.3 モルに増加した。また六塩化イリジウムは、 1×10^{-7} モル/Ag モルドーブされた。

【0210】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム 1×10^{-5} モル / A g モルと金増感剤 - 1 を 2×10^{-5} モルを添加した。そして直ちに、 60°C に昇温し、引き続き 40 分間熟成し、そののち 50°C に降温した。降温後直ちに、メルカプト化合物 - 1、2 をそれぞれ 6×10^{-4} モル / A g モルになるように添加した。こののち 10 分間の熟成後、K B r 水溶液を銀に対して、 0.008 モルになるように添加し、10 分間の熟成後、降温して収納した。

この様にして、高感側乳剤 A - 1 を作成した。

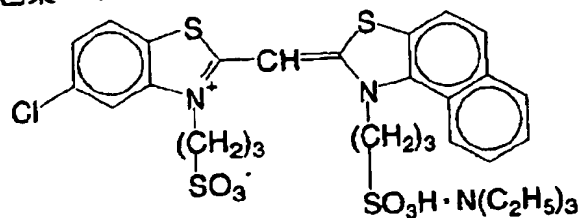
上記乳剤調製方法と粒子形成中の温度以外は、まったく同様にして、平均辺長 $0.55\ \mu\text{m}$ 、辺長の変動係数 9 % の立方体粒子を形成した。粒子形成中の温度は、 55°C であった。

分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比 $0.7 / 0.55 = 1.27$ 倍）を行なった量で実施し、低感度側乳剤 A - 2 を作成した。

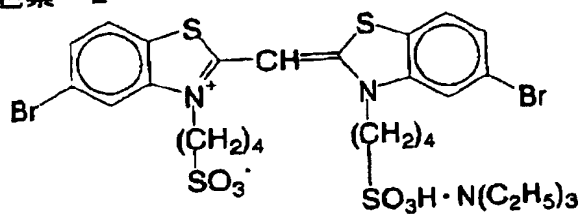
【 0 2 1 1 】

【化 30】

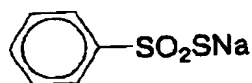
分光増感色素-1



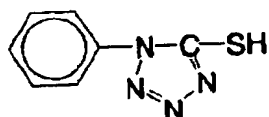
分光増感色素-2



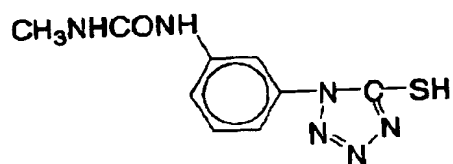
チオスルホン酸化合物-1



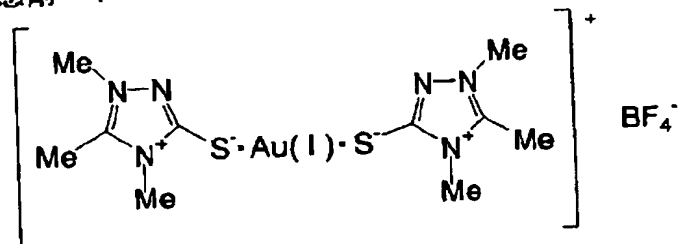
メルカプト化合物-1



メルカプト化合物-2



金増感剤-1



【0212】

(緑感層用乳剤Cの調製)

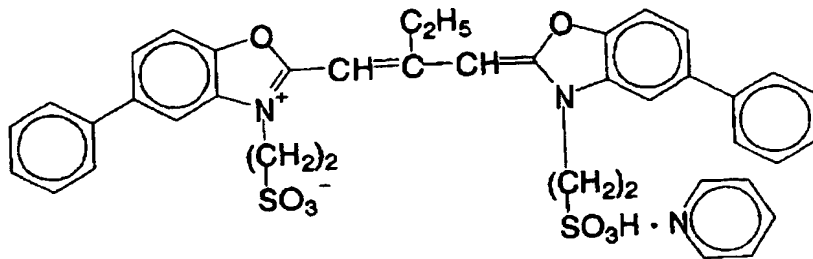
前記乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごと

く変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同様にして緑感性高感側乳剤C-1、低感側乳剤C-2を作成した。

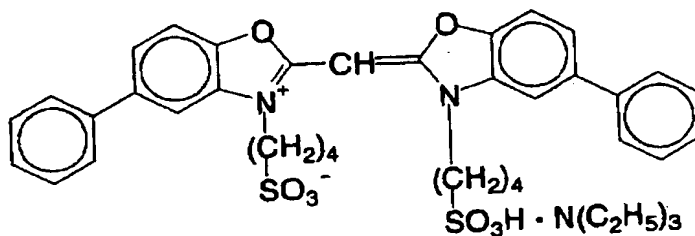
【0213】

【化31】

(増感色素D)



(増感色素E)



【0214】

粒子サイズは高感側が、平均辺長0.40 μm 低感側が、平均辺長0.30 μm である。その変動係数は、いずれも8%であった。

増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加した。

【0215】

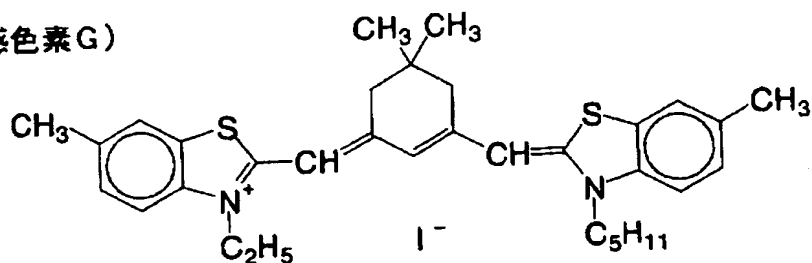
(赤感層用乳剤Eの調製)

前記乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同様にして赤感性乳剤用高感側乳剤E-1、低感側乳剤E-2を作成した。

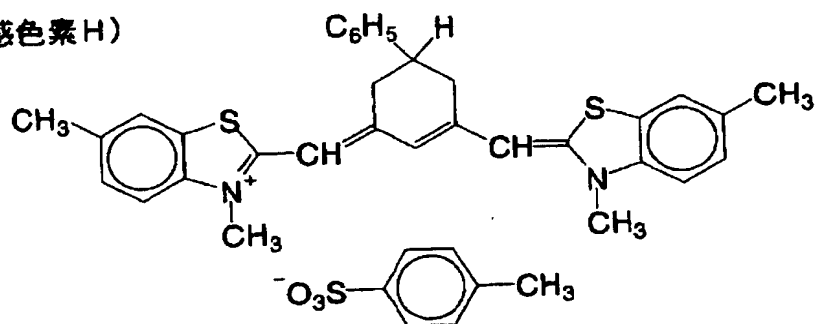
【0216】

【化32】

(増感色素G)



(増感色素H)



【0217】

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.38 \mu m$ 低感側が、平均辺長 $0.32 \mu m$ であり、辺長の変動係数は、各々 9% と 10% であった。

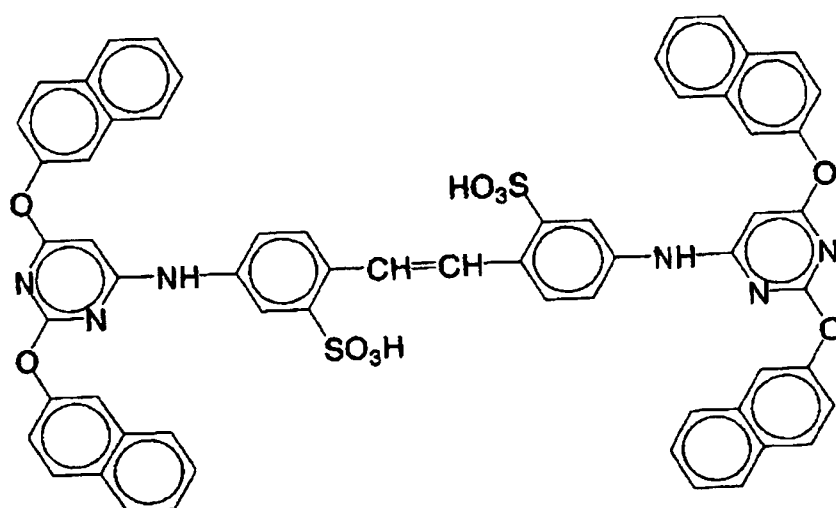
増感色素 G および H をそれぞれ、ハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。

さらに、以下の化合物 I を赤感性乳剤層にハロゲン化銀 1 モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【0218】

【化 3 3】

(化合物 1)



【0219】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (E x Y-1) 57 g、色像安定剤 (C p d-1) 7 g、色像安定剤 (C p d-2) 4 g、色像安定剤 (C p d-3) 7 g、色像安定剤 (C p d-8) 2 g を溶媒 (S o l v-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と前記乳剤 A-1、A-2 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0220】

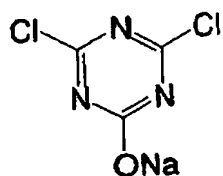
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に A b-1、A b-2、A b-3、及び A b-4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m²、60.0 mg/m²、5.0 mg/m² 及び 10.0 mg/m² となるように添加した。

。

【0221】

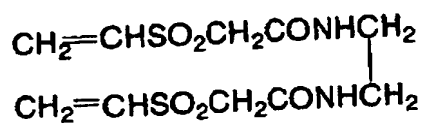
【化34】

(H-1) 硬膜剤

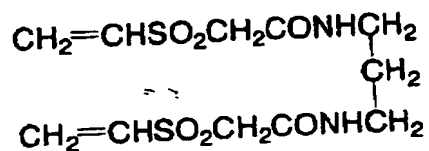


(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



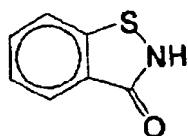
(H-3) 硬膜剤



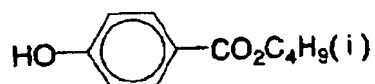
【0222】

【化 3 5】

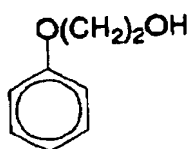
(A b - 1) 防腐剤



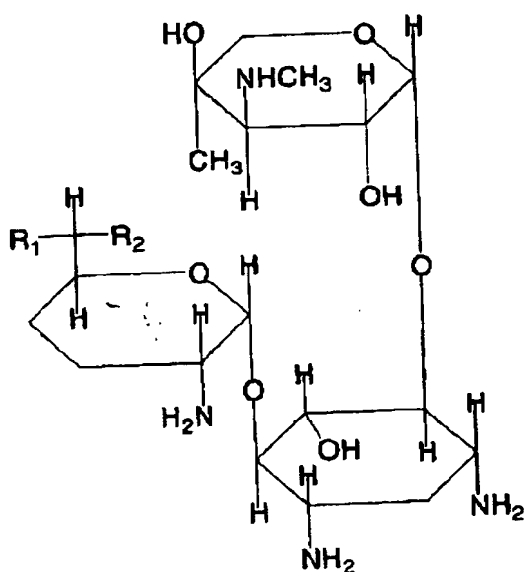
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

【0 2 2 3】

また、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、第六層および第七層に、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。

また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。

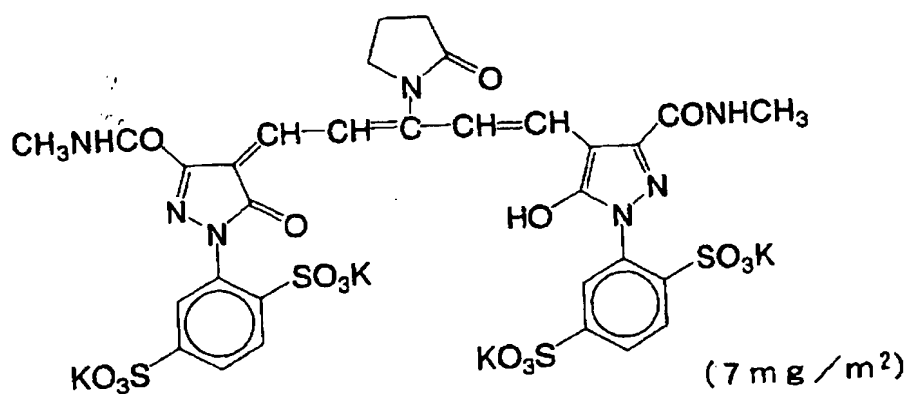
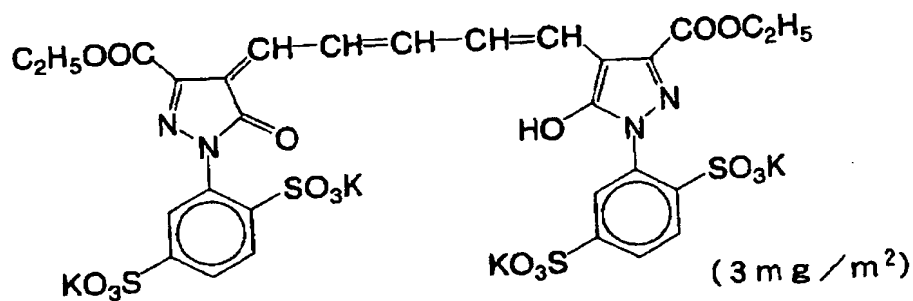
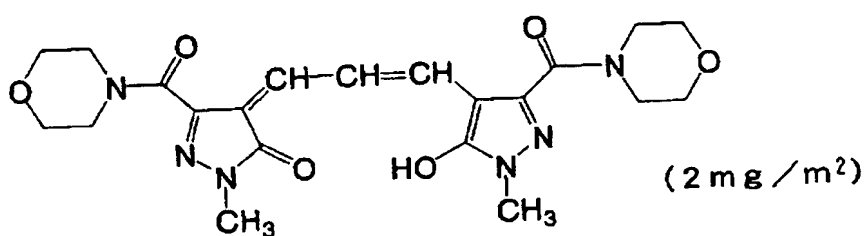
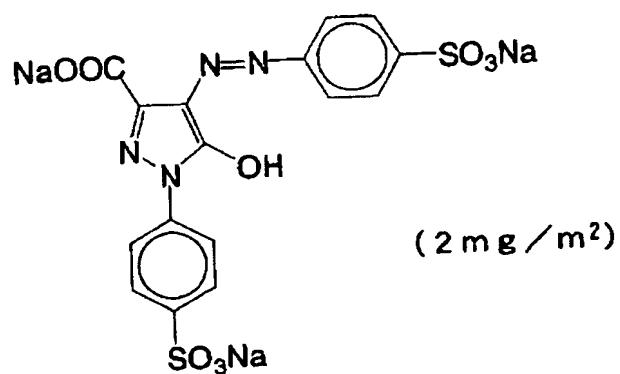
また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比 1 : 1、平均分子量 2 0 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0）を 0.05 g/m^2 を添加した。

また第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。

また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0 2 2 4】

【化 3 6】



【0225】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀

乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (T i O₂; 含有率 1 6 質量%、Z n O; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0. 0 3 質量%)、青味染料 (群青、含有率 0. 3 3 質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は 2 9. 2 g/m²]

【0 2 2 6】

第一層 (青感性乳剤層)

塩臭沃化銀乳剤 A (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A-1 と小サイズ乳剤 A-2 との 3 : 7 混合物 (銀モル比) 。)

	0. 2 4
ゼラチン	1. 2 5
イエローカプラー (E x Y-1)	0. 5 6
色像安定剤 (C p d-1)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d-2)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d-3)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d-8)	0. 0 2
溶媒 (S o l v-1)	0. 2 1

【0 2 2 7】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	1. 1 5
混色防止剤 (C p d-4)	0. 1 0
色像安定剤 (C p d-5)	0. 0 1 8
色像安定剤 (C p d-6)	0. 1 3
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 7
溶媒 (S o l v-1)	0. 0 4
溶媒 (S o l v-2)	0. 1 2
溶媒 (S o l v-5)	0. 1 1

【 0 2 2 8 】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭沃化銀乳剤 C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1：3 混合物（銀モル比）。）

	0. 1 4
ゼラチン	0. 4 6
マゼンタカップラー（E x M）	0. 1 5
紫外線吸収剤（U V - A）	0. 1 4
色像安定剤（C p d - 2）	0. 0 0 3
色像安定剤（C p d - 4）	0. 0 0 2
色像安定剤（C p d - 6）	0. 0 9
色像安定剤（C p d - 8）	0. 0 2
色像安定剤（C p d - 9）	0. 0 1
色像安定剤（C p d - 1 0）	0. 0 1
色像安定剤（C p d - 1 1）	0. 0 0 0 1
溶媒（S o l v - 3）	0. 0 9
溶媒（S o l v - 4）	0. 1 8
溶媒（S o l v - 5）	0

【 0 2 2 9 】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0. 6 8
混色防止剤（C p d - 4）	0. 0 6
色像安定剤（C p d - 5）	0. 0 1 1
色像安定剤（C p d - 6）	0. 0 8
色像安定剤（C p d - 7）	0. 0 4
溶媒（S o l v - 1）	0. 0 2
溶媒（S o l v - 2）	0. 0 7
溶媒（S o l v - 5）	0. 0 6 5

【 0 2 3 0 】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭沃化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5：5 混合物（銀モル比）。）

	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 1
シアンカプラー（E x C-1）	0. 0 2
シアンカプラー（E x C-3）	0. 0 1
シアンカプラー（E x C-4）	0. 1 1
シアンカプラー（E x C-5）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-1）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-6）	0. 0 6
色像安定剤（C p d-7）	0. 0 2
色像安定剤（C p d-9）	0. 0 4
色像安定剤（C p d-10）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-14）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-15）	0. 1 2
色像安定剤（C p d-16）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-17）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-18）	0. 0 7
色像安定剤（C p d-20）	0. 0 1
紫外線吸収剤（U V-7）	0. 0 1
溶媒（S o l v-5）	0. 1 5

【0 2 3 1】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 4 6
紫外線吸収剤（U V-B）	0. 3 5
化合物（S 1-4）	0. 0 0 1 5
溶媒（S o l v-7）	0. 1 8

第七層（保護層）

ゼラチン

1 . 0 0

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体

(変性度 1 7 %)

0 . 4

流動パラフィン

0 . 0 2

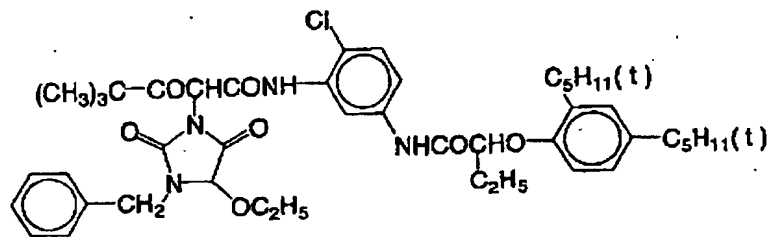
界面活性剤 (C p d - 1 3)

0 . 0 2

【 0 2 3 2 】

【化 3 7】

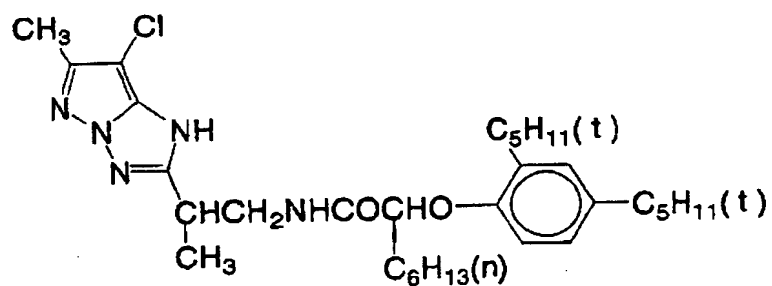
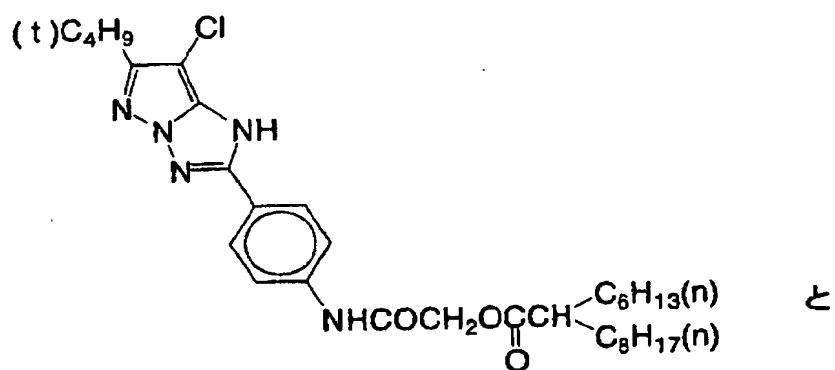
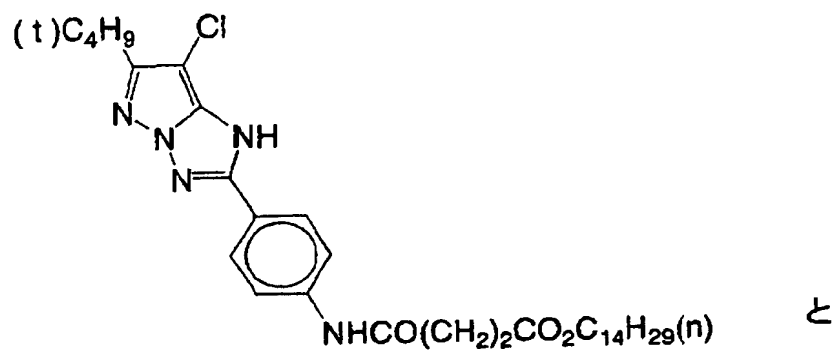
(ExY-1) イエローカプラー



【 0 2 3 3 】

【化 38】

(E x M) マゼンタカプラー

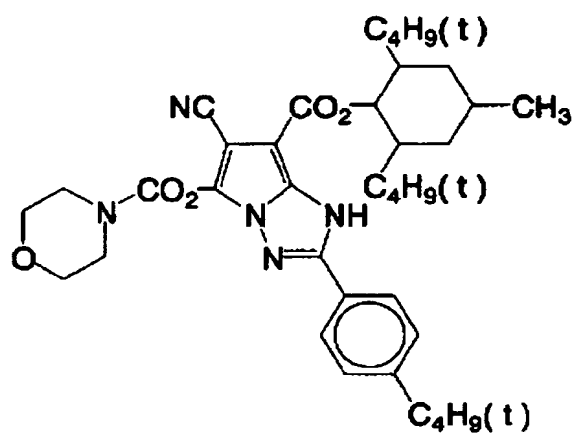


の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

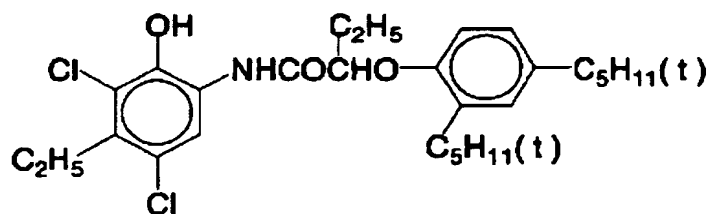
【0234】

【化 39】

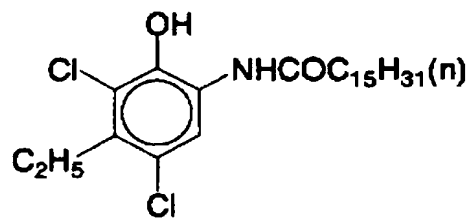
(E x C-1) シアンカブラー



(E x C-2) シアンカブラー



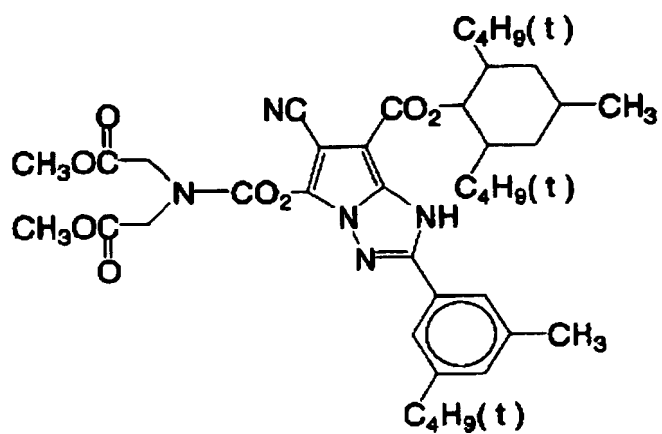
(E x C-3) シアンカブラー



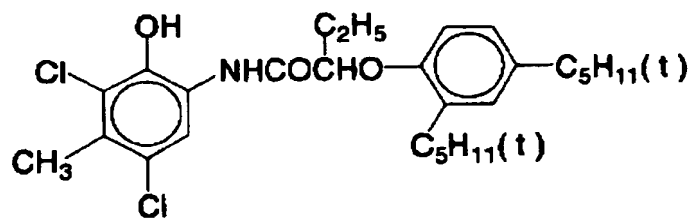
【0235】

【化 40】

(E x C-4) シアンカプラー



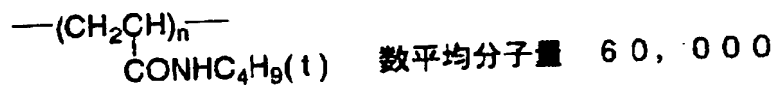
(E x C-5) シアンカプラー



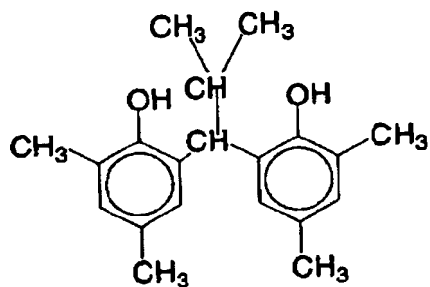
【0236】

【化 4 1】

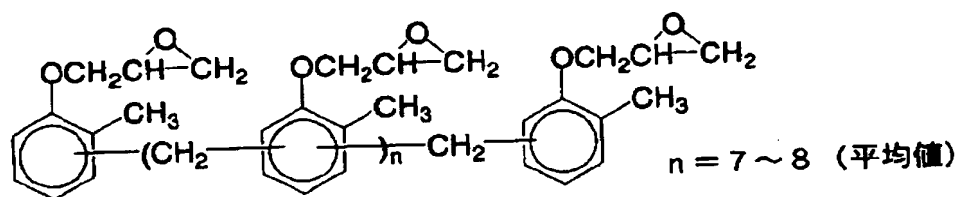
(C p d - 1) 色像安定剤



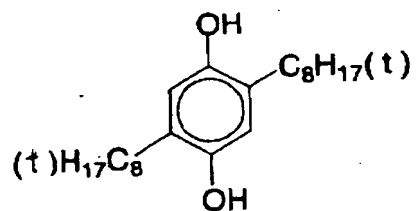
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤



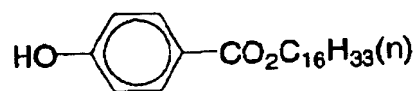
(C p d - 4) 混色防止剤



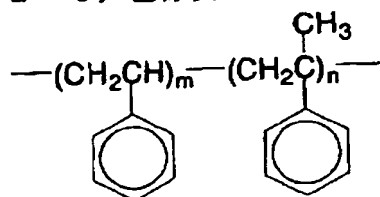
【 0 2 3 7 】

【化 4 2】

(Cpd-5) 色像安定剤

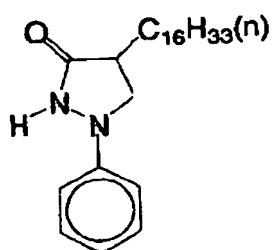


(Cpd-6) 色像安定剤

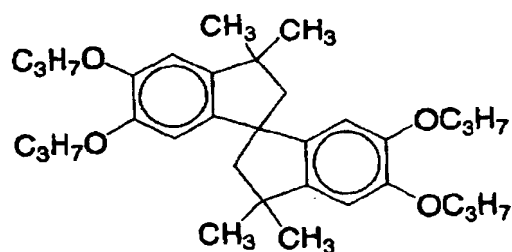


数平均分子量 600
m/n = 10/90

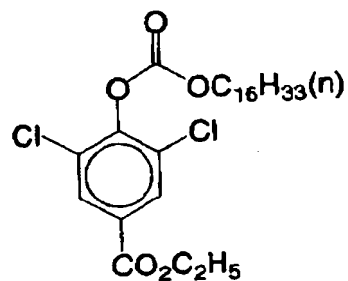
(Cpd-7) 色像安定剤



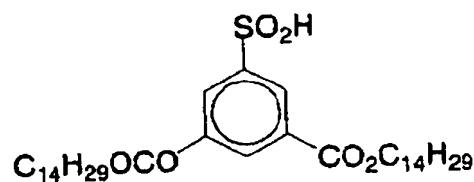
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



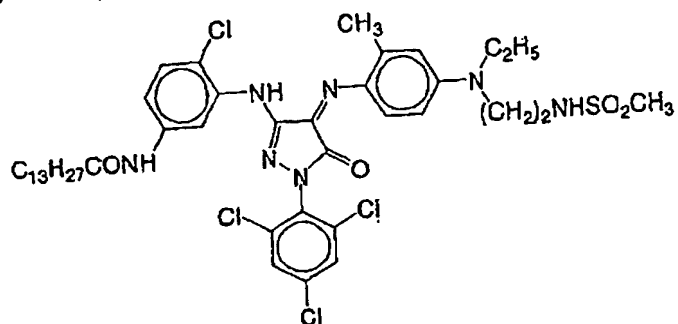
(Cpd-10) 色像安定剤



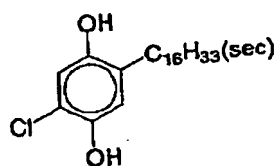
【0238】

【化 4 3】

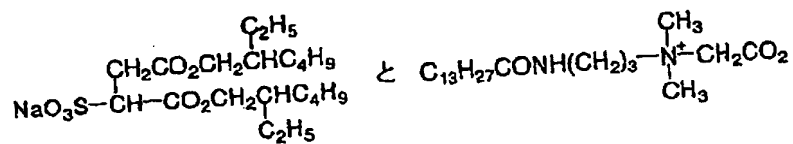
(Cpd-11)



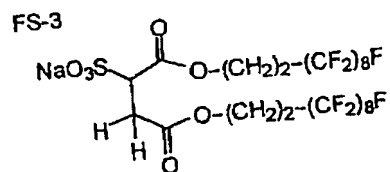
(Cpd-12)



(Cpd-13) 界面活性剤



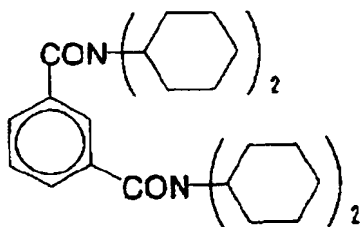
の 7 : 3 混合物 (モル比)



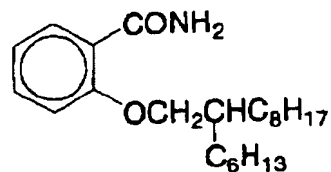
【 0 2 3 9 】

【化 4 4】

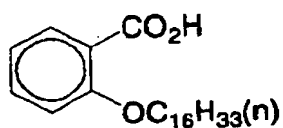
(C p d - 1 4)



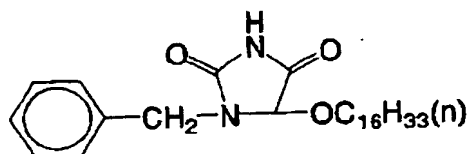
(C p d - 1 5)



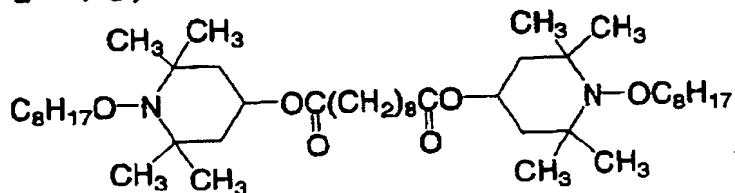
(C p d - 1 6)



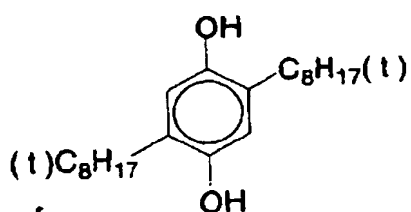
(C p d - 1 7)



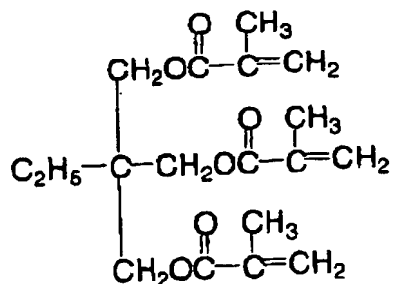
(C p d - 1 8)



(C p d - 1 9) 混色防止剤



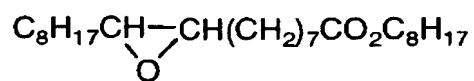
(C p d - 2 0)



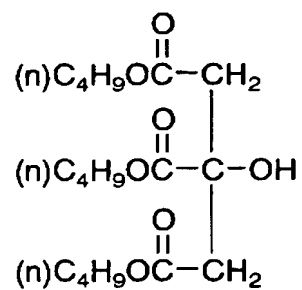
【 0 2 4 0 】

【化 4 5】

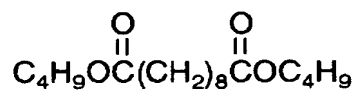
(Solv-1)



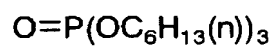
(Solv-2)



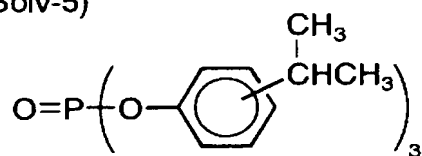
(Solv-3)



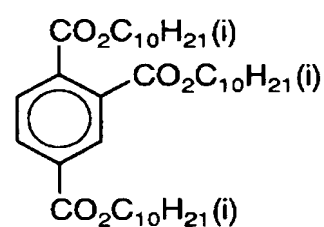
(Solv-4)



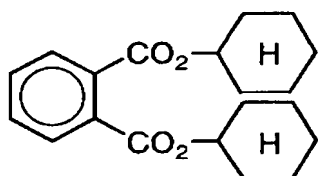
(Solv-5)



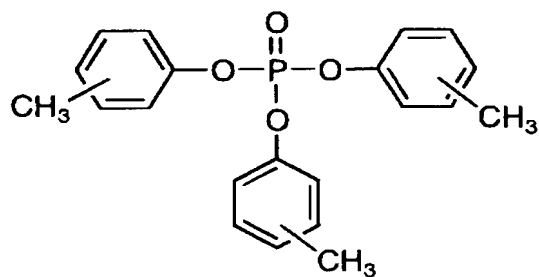
(Solv-7)



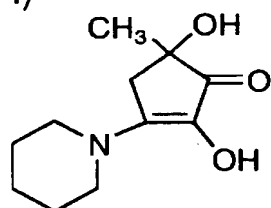
(Solv-8)



(Solv-9)



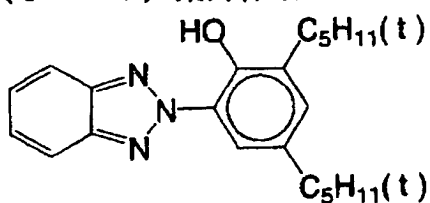
(S1-4)



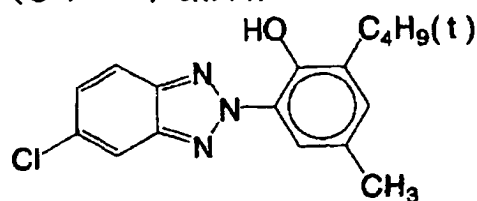
【 0 2 4 1 】

【化 4 6】

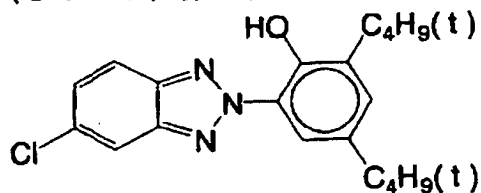
(UV-1) 紫外線吸収剤



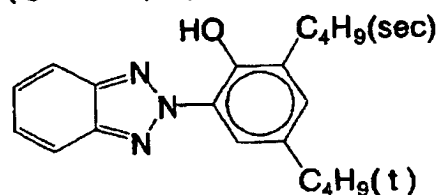
(UV-2) 紫外線吸収剤



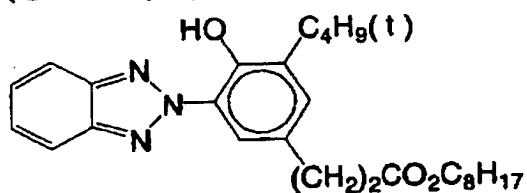
(UV-3) 紫外線吸収剤



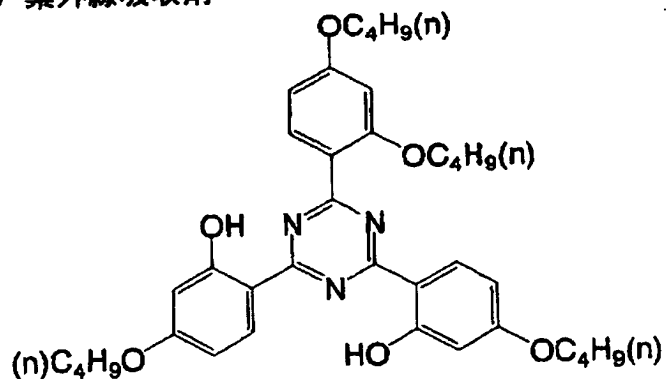
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3=7/2/2 の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-5/UV-6=13/3/3/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-1/UV-3=9/1 の混合物 (質量比)

【 0 2 4 2 】

次に以下の層の構成を変更した以外は試料 100 と同じ構成の試料 101 ~ 117 を作製した。

< 試料 1 0 1 >

前記試料 1 0 0 の各層のゼラチン塗設量を一律 5 % ずつ減じた同様の試料 1 0 1 を作成した。

【 0 2 4 3 】

< 試料 1 0 2 >

第三層を以下に示す構成（緑感光性乳剤層（2））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 0 2 を作成した。

第三層（緑感光性乳剤層（2））

塩臭化銀乳剤 C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1：3 混合物（銀モル比）。）

	0. 1 2
ゼラチン	0. 4 6
マゼンタカップラー（E x M）	0. 2 0
紫外線吸収剤（U V - A）	0. 1 4
色像安定剤（C p d - 2）	0. 0 0 3
色像安定剤（C p d - 4）	0. 0 0 2
色像安定剤（C p d - 6）	0. 0 9
色像安定剤（C p d - 8）	0. 0 2
色像安定剤（C p d - 9）	0. 0 1
色像安定剤（C p d - 1 0）	0. 0 1
色像安定剤（C p d - 1 1）	0. 0 0 0 1
溶媒（S o l v - 3）	0. 0 9
溶媒（S o l v - 4）	0. 1 8
溶媒（S o l v - 5）	0. 2 0

【 0 2 4 4 】

< 試料 1 0 3 >

第三層を以下に示す構成（緑感光性乳剤層（3））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 0 3 を作成した。

第三層（緑感性乳剤層（3））

塩臭沃化銀乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。） 0. 1 0

ゼラチン	0. 4 4
マゼンタカップラー（E x M）	0. 1 5
オレイルアルコール	0. 0 7
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0. 1 1
色像安定剤（S T-2 1）	0. 0 4
色像安定剤（S T-2 2）	0. 2 8
色素-2	0. 0 0 7
界面活性剤（S F-1）	0. 0 2 3
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 7

【0 2 4 5】

<試料 1 0 4>

第三層を以下に示す構成（緑感光性乳剤層（4））に変更する以外は試料 1 0 1と同様な試料 1 0 4を作成した。

第三層（緑感性乳剤層（4））

塩臭沃化銀乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。） 0. 1 3

ゼラチン	0. 9 0
マゼンタカップラー（E x M-1）	0. 2 7
溶媒（リン酸ジブチル）	0. 0 8
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0. 1 1
色像安定剤（S T-8）	0. 0 2
色像安定剤（S T-2 1）	0. 1 7
色像安定剤（S T-2 2）	0. 5 3
色素-2	0. 0 0 7
界面活性剤（S F-1）	0. 0 2 3

ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール 0. 0 0 0 7

【0 2 4 6】

<試料 1 0 5>

第三層を以下に示す構成（緑感光性乳剤層（5））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 0 5 を作成した。

第三層（緑感性乳剤層（5））

塩臭沃化銀乳剤 C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1：3 混合物（銀モル比）。） 0. 1 0

ゼラチン 0. 9 0

マゼンタカップラー（E x M-2） 0. 2 1

オレイルアルコール 0. 2 2

溶媒（リン酸ジウンデシル） 0. 1 1

色像安定剤（S T-2 1） 0. 0 4

色像安定剤（S T-2 2） 0. 2 8

色素-2 0. 0 0 7

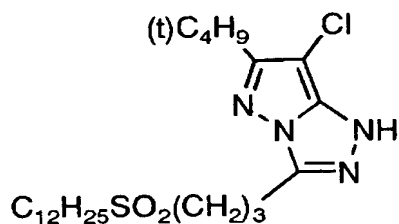
界面活性剤（S F-1） 0. 0 2 3

ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール 0. 0 0 0 7

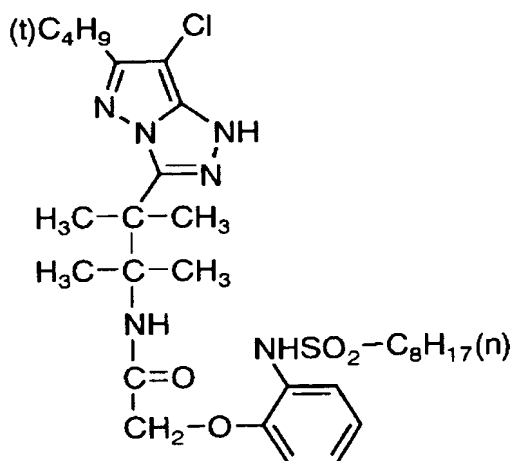
【0 2 4 7】

【化 4 7】

(ExM-I)



(ExM-II)



【 0 2 4 8 】

< 試料 1 0 6 >

第五層を以下に示す構成（赤感光性乳剤層（6））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 0 6 を作成した。

第五層（赤感性乳剤層（6））

塩臭沃化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5：5 混合物（銀モル比）。） 0.16

ゼラチン	1.05
シアンカプラー（IC-23）	0.28
紫外線吸収剤（UV-1）	0.36
セバシン酸ジブチル	0.44
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0.15
色素-3	0.02

ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 5
----------------------	------------

界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 5
-----------------	--------

【0 2 4 9】

< 試料 1 0 7 >

試料 1 0 6 において、第三層を前記の（緑感光性乳剤層（5））に変更する以外は試料 1 0 6 と同様な試料 1 0 7 を作成した。

【0 2 5 0】

< 試料 1 0 8 >

第五層を以下に示す構成（赤感光性乳剤層（8））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 0 8 を作成した。

第五層（赤感光性乳剤層（8））

塩臭沃化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E - 1 と小サイズ乳剤 E - 2 との 5 : 5 混合物（銀モル比）。）

0. 2 2

ゼラチン	1. 0 5
------	--------

シアンカプラー (I C - 2 3)	0. 2 3
---------------------	--------

紫外線吸収剤 (U V - 1)	0. 3 6
------------------	--------

セバシン酸ジブチル	0. 4 4
-----------	--------

溶媒（トリス（2 - エチルヘキシル）ホスフェート）	0. 1 5
----------------------------	--------

色素 - 3	0. 0 2
--------	--------

ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 5
----------------------	------------

界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 5
-----------------	--------

【0 2 5 1】

< 試料 1 0 9 >

試料 1 0 1 において、第三層を（緑感光性乳剤層（5））に変更し、第五層を（赤感光性乳剤層（8））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様の試料 1 0 9 を作成した。

【0 2 5 2】

< 試料 1 1 0 >

試料 1 0 1 において、第三層を（緑感光性乳剤層（3））に変更し、第五層を（赤感光性乳剤層（8））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 1 0 を作成した。

【0 2 5 3】

<試料 1 1 1>

第五層を以下に示す構成（赤感光性乳剤層（1 1））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 1 1 を作成した。

第五層（赤感光性乳剤層（1 1））

塩臭化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5：5 混合物（銀モル比）。）

	0. 1 6
ゼラチン	1. 0 5
シアンカップラー（E x C-1）	0. 0 2 3
シアンカップラー（E x C-2）	0. 0 5
シアンカップラー（E x C-3）	0. 1 7
紫外線吸収剤（UV-A）	0. 0 5 5
色像安定剤（C p d-1）	0. 2 2
色像安定剤（C p d-7）	0. 0 0 3
色像安定剤（C p d-9）	0. 0 1
色像安定剤（C p d-1 2）	0. 0 1
溶媒（S o l v-8）	0. 0 5

【0 2 5 4】

<試料 1 1 2>

試料 1 0 1 に対して第五層を以下に示す構成（赤感光性乳剤層（1 2））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 1 2 を作成した。

第五層（赤感光性乳剤層（1 2））

塩臭化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5：5 混合物（銀モル比）。）

0. 2 0

ゼラチン	1. 0 5
シアンカプラー (E x C - 1)	0. 0 2 0
シアンカプラー (E x C - 2)	0. 0 4 5
シアンカプラー (E x C - 3)	0. 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 0 5 5
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 2 2
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 3
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 2)	0. 0 1
溶媒 (S o l v - 8)	0. 0 5

【 0 2 5 5 】

< 試料 1 1 3 >

試料 1 0 1 に対して第一層を以下に示す構成（青感光性乳剤層（1 3））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 1 3 を作成した。

第一層（青感性乳剤層（1 3））

塩化銀乳剤（金硫黄増感された立方体大サイズ乳剤 B - L と小サイズ乳剤 B - S との 3 : 7 混合物（銀モル比）。）

	0. 2 1
ゼラチン	1. 1 0
イエローカプラー (E x Y - 1)	0. 7 2
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 2 0)	0. 1 0
溶媒 (S o l v - 9)	0. 3 0

【 0 2 5 6 】

< 試料 1 1 4 >

試料 1 0 1 に対して第一層を以下に示す構成（青感光性乳剤層（1 4））に変更する以外は試料 1 0 1 と同様な試料 1 1 4 を作成した。

第一層（青感光性乳剤層（14））

塩化銀乳剤A（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ乳剤A-2との3：7混合物（銀モル比）。）

0.16

ゼラチン

1.25

イエローカプラー（ExY-2）

0.41

色像安定剤（Cpd-2）

0.07

色像安定剤（Cpd-8）

0.07

色像安定剤（Cpd-20）

0.05

溶媒（Solv-9）

0.40

【0257】

<試料115>

前記試料114において、第五層を（赤感光性乳剤層（6））に変更する以外は試料114と同様な試料115を作成した。

【0258】

<試料116>

前記試料102において、第一層を（青感光性乳剤層（14））に変更する以外は試料102と同様な試料116を作成した。

【0259】

<試料117>

試料111に対して第三層を以下に示す構成（緑感光性乳剤層（17））に変更する以外は試料111と同様な試料117を作成した。

第三層（緑感光性乳剤層（17））

塩臭化銀乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）

0.18

ゼラチン

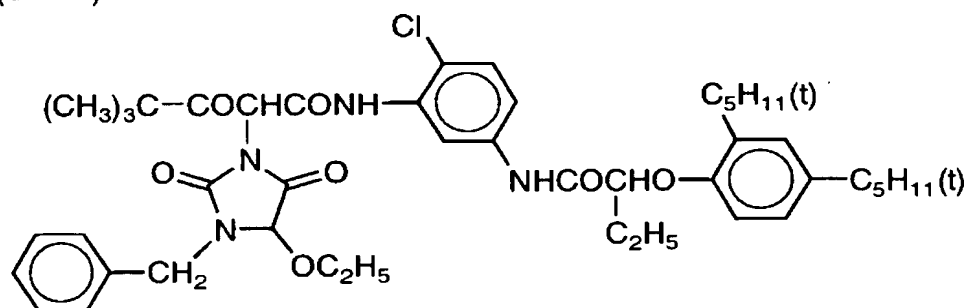
0.46

マゼンタカップラー (E x M)	0 . 1 8
紫外線吸収剤 (U V - A)	0 . 1 4
色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 0 3
色像安定剤 (C p d - 4)	0 . 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 0 9
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 1 8
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 2 0

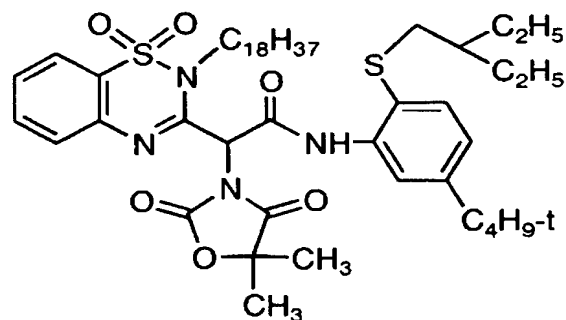
【 0 2 6 0 】

【化 4 8】

(ExY-1)

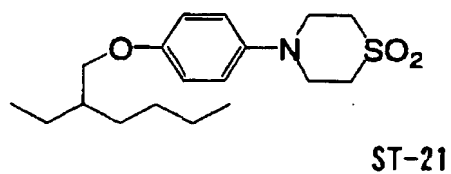
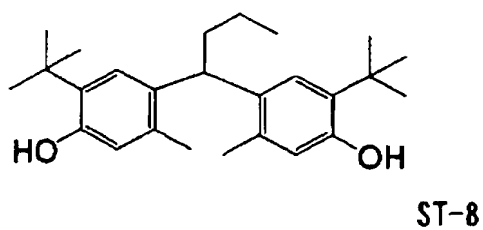
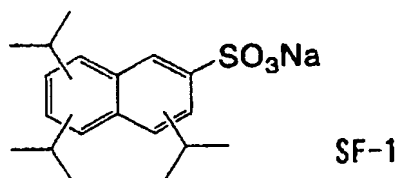


(ExY-2)

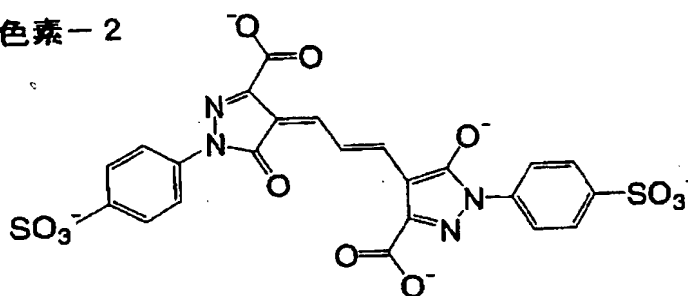


【 0 2 6 1 】

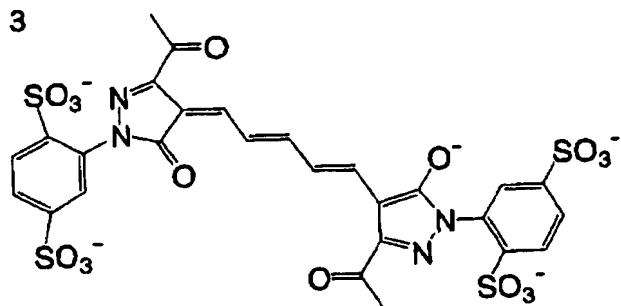
【化 4 9】



色素-2



色素-3



【0262】

以上の試料について、試料の各層銀量、銀／カップラー比 (mol/mol)、および総

ゼラチン塗布量を表 1 に示した。

【0263】

【表 2】

試料 No.	銀塗布量 (mmol/m ²)				銀/カプラー比 (mol/ mol)			総ゼラチン 塗布量 (g/m ²)
	青感光 性乳剤 層	緑感光 性乳剤 層	赤感光 性乳剤 層	全層合 計	青感光 性乳剤 層	緑感光 性乳剤 層	赤感光 性乳剤 層	
100	2.12	1.30	0.93	4.35	3.05	5.04	4.08	6.11
101	2.12	1.30	0.93	4.35	3.05	5.04	4.08	5.80
102	2.12	1.10	0.93	4.15	3.05	3.24	4.08	5.80
103	2.12	0.93	0.93	3.98	3.05	3.60	4.08	5.80
104	2.12	1.20	0.93	4.25	3.05	2.10	4.08	6.26
105	2.12	0.93	0.93	3.98	3.05	2.75	4.08	6.26
106	2.12	1.30	1.48	4.90	3.05	5.04	3.83	5.80
107	2.12	0.93	1.48	4.53	3.05	2.75	3.83	6.26
108	2.12	1.30	2.04	5.46	3.05	5.04	6.41	5.80

【0264】

【表 3】

試料 No.	銀塗布量 (mmol/m ²)				銀/カプラー比 (mol/ mol)			総銀/カプラー 塗布量 (g/m ²)
	青感光 性乳剤 層	緑感光 性乳剤 層	赤感光 性乳剤 層	全層合 計	青感光 性乳剤 層	緑感光 性乳剤 層	赤感光 性乳剤 層	
108	2.12	1.30	2.04	5.46	3.05	5.04	6.41	5.80
109	2.12	0.93	2.04	5.09	3.05	2.75	6.41	6.26
110	2.12	0.93	2.04	5.09	3.05	3.60	6.41	5.80
111	2.12	1.10	1.48	4.90	3.05	5.04	2.87	5.80
112	2.12	1.30	1.85	5.27	3.05	5.04	4.00	5.80
113	1.90	1.30	0.93	4.13	3.19	3.24	4.08	5.80
114	1.48	1.30	0.93	3.71	3.19	3.24	4.08	5.80
115	1.48	1.30	1.48	4.26	3.19	3.24	3.83	5.80
116	1.48	1.10	0.98	4.06	3.19	3.24	4.08	5.80
117	2.12	1.67	1.48	5.27	3.05	5.40	2.87	5.80

【0265】

＜カプラー利用率の測定＞

試料は各写真構成層塗布液を塗布し感光材料とした後25℃55%RH下10日間保存した後、シート状に裁断したものを搬送しながら、以下によりカプラー利用率を測定した。

富士写真フイルム(株)フロンティア370およびCP-48Sケミカルの現像処理システムを用い、標準グレー出力用キャリブレーションを各印画紙試料について行った。得られたグレー階段濃度のうちStatus-A濃度2.0±0.05の部分について、1.0cm²あたり3mlのジメチルホルムアミド/水(体積比85/15)を加えて色素を抽出し、抽出色素色を高速液体クロマトグラフ定量分析して色素含有量[モル/m²]、My、Mm、およびMcを求めた。同様の方法で現像処理前の印画紙のカプラーを抽出しカプラー塗布量[モル/m²]、Ny、NmおよびNcを求めた。各試料のカプラー利用率(Qy、Qm、およびQc:各イエローカプラー、マゼンタカプラーおよびシアンカプラーのカプラー利用率)は $Q_y = M_y / N_y$ 、 $Q_m = M_m / N_m$ 、 $Q_c = M_c / N_c$ により求めた。本実施例の試料の

値を表 2 に示す。

【0266】

【表 4】

試料				画像中のムラ評価		
No.	カプラー利用率			0.5R	1R	2R
	Qy	Qm	Qc			
100	0.72	0.74	0.77	◎	◎	◎
101	0.72	0.74	0.77	◎	◎	◎
102	0.72	0.72	0.76	◎	◎	◎
103	0.71	0.73	0.75	◎	◎	◎
104	0.73	0.56	0.76	○	○	○
105	0.72	0.53	0.75	◎	○	○
106	0.72	0.74	0.81	◎	◎	◎
107	0.70	0.53	0.80	○	○	△
108	0.73	0.73	0.84	◎	◎	○
109	0.72	0.52	0.85	○	○	△
110	0.72	0.73	0.83	◎	○	○
111	0.71	0.71	0.71	○	○	○
112	0.74	0.73	0.72	◎	○	△
113	0.71	0.73	0.77	◎	○	○
114	0.77	0.73	0.78	◎	◎	◎
115	0.76	0.73	0.81	◎	◎	○
116	0.76	0.72	0.76	◎	◎	○
117	0.80	0.79	0.71	○	○	△

【0267】

次に各試料は以下に示す現像処理方法によりランニング処理を実施した。

2. 現像処理

富士写真フイルム社製ミニラボプリンタープロセッサー フロンティア 330

を用いて、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像タンク液量の3倍量を補充するまで連続処理を行った。なお、フロンティア330の搬送速度を27.9mm/秒に増大し、カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造した。更に、リンス処理槽及び処理ラックを、特開2002-55422号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環方向を下方向に変更し（例えば特願2001-147814号に記載の形態）、タンク底部にプリーツ状循環フィルターを装着した。

【0268】

＜現像処理条件＞

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	45.0℃	25秒	45ml/m ²
漂白定着	40.0℃	25秒	補充液A 17.5ml/m ² 補充液B 17.5ml/m ²
リンス(1)	40.0℃	7秒	—
リンス(2)	40.0℃	4秒	—
リンス(3)	40.0℃	4秒	—
リンス(4)	40.0℃	7秒	175ml/m ²
乾燥	80℃	20秒	

【0269】

＜カラー現像液＞

	タンク液	補充液
陽イオン交換水	800ml	800ml
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤	0.05g	0.05g
(シリコーンKF351A/信越化学工業(株)製)		
水酸化カリウム	4.0g	9.0g
水酸化ナトリウム	2.0g	6.0g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
タイロン	0.5g	0.5g
塩化カリウム	19.0g	—
臭化ナトリウム	0.036g	—

P-1 (下記化合物)	1.5 g	2.9 g
S-1 (下記化合物)	3.5 g	9.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	15.0 g	15.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.2 g	0.2 g
m-カルボキシスルフィン酸	2.0 g	3.6 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナート エチル) ヒドロキシルアミン	5.0 g	10.8 g
N-エチル-N- (β -メタンスルホンアミド エチル) -3-メチル-4-アミノアニリン ・ 3/2 硫酸塩・1 水塩	6.7 g	17.3 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25℃/水酸化カリウム、硫酸にて調整)	10.12	10.26

【0270】

<漂白定着液>

	タンク液	補充液A	補充液B
水	650 ml	300 ml	300 ml
チオ硫酸アンモニウム (750g/l)	97.0 ml	—	376.0 ml
重亜硫酸アンモニウム液(65%)	13.0 g	—	185.5 ml
亜硫酸アンモニウム	21.0 g	—	—
エチレンジアミン四酢酸 (III) アンモニウム	37.0 g	184.0 g	—
エチレンジアミン四酢酸	1.6 g	0.4 g	10.0 g
m-カルボキシスルフィン酸	3.0 g	14.0 g	—
硝酸	5.2 g	25.0 g	—
コハク酸	6.7 g	33.0 g	—
イミダゾール	1.3 g	—	—
アンモニア水 (27%)	3.4 g	—	36.0 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml	1000 ml

pH (25℃/アンモニア、硝酸調整) 5.9 2.5 5.75

【0271】

<リンス> タンク液と補充液共通

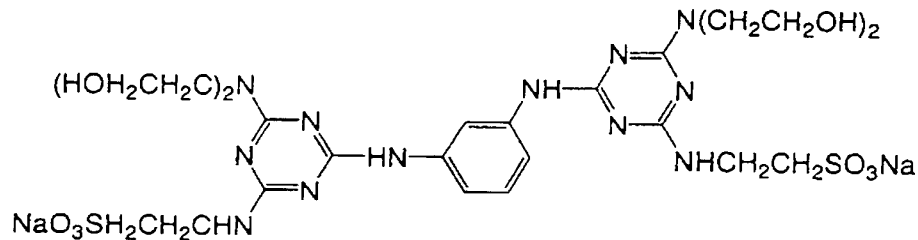
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g

脱イオン水 (導電率 5 μ s / cm 以下) 1000 ml

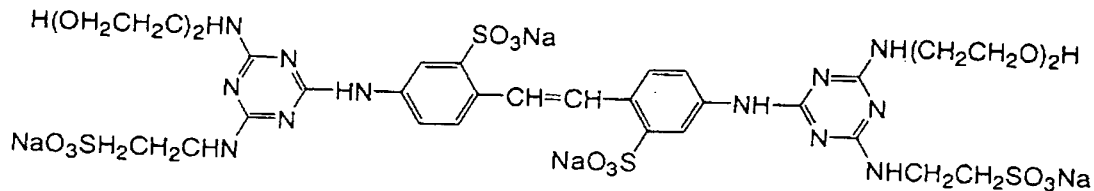
【0272】

【化50】

P-1



S-1



【0273】

(結果)

<評価方法>

本実施例の現像処理済み試料については画像処理ムラの評価を行った。画像処理ムラはグレー濃度が画像均一に0.7~0.8になるようにグレー露光した評価用試料をランニング処理の途中ラウンド0.5、1.0、2.0(1ラウンドは現像処理を連続実施し発色現像工程の1倍容量に相当する補充がなされた時点を目指す。)の時点で各20枚ずつ処理し、得られたグレー画像を各ラウンド毎に以下の基準で官能評価した。

◎:全般にグレー画像が均一でほとんどムラが無い、または画像ムラがあると認められる試料は1割未満である。

○：画像ムラがあると認められる試料は 1 割程度あるが、プリント仕上がりに影響するレベルのムラはない。

△：画像ムラがあると認められる試料は 1 割程度ある（許容レベル）。

×：画像ムラがあると認められる試料は 1 割を超える。

【 0 2 7 4 】

<評価結果>

得られた結果を表 2 に示した。表 2 が示すように、本実施例の高速搬送型現像処理システムにおいて、本発明の試料 1 0 0 ～ 1 1 7 は、いずれも連続処理において画像ムラが発生せず安定な品質のプリントを提供することができる。その中でも試料 1 0 0、1 0 1、1 0 2、1 0 6、1 1 4 は連続処理の開始から終わりまで画像むらが効果的に抑止されていて特に優れた結果をしめしている、次いで、試料 1 0 5、1 0 8、1 1 0、1 1 5、1 1 6 も連続処理の開始時点では上記の最も優れている試料群と同等であり、連続処理中に画像むらが多少増加する点で前記試料群に劣るものの、優れた効果を有している。試料 1 0 4、1 0 7、1 0 9、1 1 1、1 1 2、1 1 7 は、有効であるが、前記 2 群よりも効果が少ないという結果を示している。

この結果は、表 2 から判るように、カップラー利用率 Q_y 、 Q_m 、 Q_c が本発明の範囲にあって 3 つの利用率が比較的そろっている試料が効果的に画像むらを抑止していることを示している。カップラー利用率を好ましい範囲にする手段は、限定されるものではないが、本実施例では塗設銀量、銀／カップラー比、総ゼラチン量、シアンカップラーの選択（一般式（PTA—I）、一般式（PTA—II）、および一般式（IA）で表されるカップラー）の各感光材料設計要素のすべてが本発明の好ましい範囲に設定されていてカップラー利用効率が本発明の範囲に入っているのが、上記の最も優れた試料群であり、これらの設計要素が好ましい範囲に入らない要素があると、その要素の数や程度に伴って画像むらの抑止効果が減少する傾向にあることが判る。

【 0 2 7 5 】

実施例 2

実施例 1 の試料 1 0 0 ～ 1 1 7 を用いて以下の処理方法に従い、現像処理を行

なった。0.5及び1ラウンドの処理の時点で処理済み試料を実施例1と同様の方法で画像ムラを評価した。

【0276】

<現像処理>

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	45.0℃	16秒	45ml/m ²
漂白定着	40.0℃	16秒	A剤 17.5ml/m ² B剤 17.5ml/m ²
リンス(1)	40.0℃	5秒	—
リンス(2)	40.0℃	3秒	—
リンス(3)	40.0℃	3秒	—
リンス(4)	40.0℃	5秒	175ml/m ²
乾燥	80℃	16秒	

【0277】

<試験結果>

本実施例は、実施例1の処理よりもさらに高温迅速処理であるにも係らず、1ラウンドの連続処理の全期間を通して現像処理済み試料には画像むらは認められないか、許容レベルであり、しかも発色不良もなく、優れた画像品質のカラープリントが得られた。

【0278】

【発明の効果】

カプラー利用効率が $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ であることを特徴とする本発明の感光材料をシート状に裁断して27.8mm/秒以上100mm/秒以下の速度で搬送し、像様露光後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施す本発明のカラー画像形成方法及びカラー感光材料は、シート形態の搬送方式、レーザーによる高照度走査露光及び迅速処理においても、現像むら、発色不良、画質低下などの悪影響が少なく、優れた画像品質のカラープリントを作製することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シート形態の搬送方式、レーザーによる高照度走査露光及び迅速処理においても、現像むら、発色不良、画質低下などの悪影響が少なく、優れた画像品質のカラープリントを作製できるカラー画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に青感光性、緑感光性及び赤感光性ハロゲン化銀乳剤層並びに非感光性親水性コロイド層を有し、かつ $1 > Q_y \geq 0.7$ かつ $1 > Q_m \geq 0.5$ かつ $1 > Q_c \geq 0.7$ (Q_y 、 Q_m 、 Q_c はカラー理陽効率)を満たしているハロゲン化銀カラー写真感光材料を、シート状に裁断して 27.8 mm/秒 以上 100 mm/秒 以下の速度で搬送し、像様露光後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施すカラー画像形成方法。また、該画像形成方法に用いる上記ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 1 4 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社